

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 44

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques FOURNIER

Ingénieur Chimiste I. C. T. I. C.

Ingénieur Docteur

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE de l'ABSORPTION du GAZ CARBONIQUE par des AMINES

Caractérisation des appareils employés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Mars 1963 devant la Commission d'Examen

M. P. REMY : Président

MM. E. DUBOIS	} Examinateurs
H. GUÉRIN	
J. DAUPHIN	
M. CAPESTAN	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques FOURNIER

Ingénieur Chimiste I. C. T. I. C.

Ingénieur Docteur

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE de l'ABSORPTION du GAZ CARBONIQUE par des AMINES

Caractérisation des appareils employés

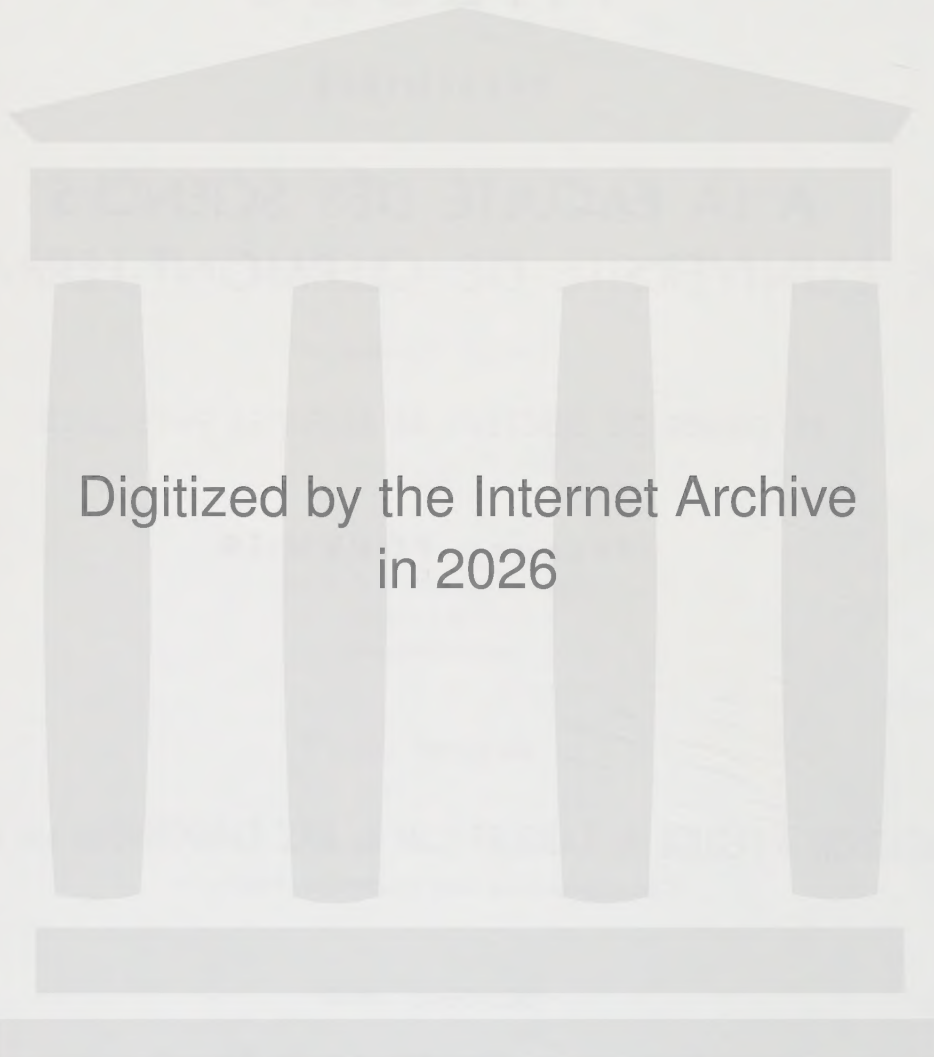
DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Mars 1963 devant la Commission d'Examen

M. P. REMY : *Président*

MM. E. DUBOIS	}	<i>Examineurs</i>
H. GUÉRIN		
J. DAUPHIN		
M. CAPESTAN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0012

FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE DE CLERMONT - FERRAND

DOYEN

M. REMY Paul

DOYENS HONORAIRES

M. DUBOIS Emmanuel

M. HOVASSE Raymond

M. DELANGE Hubert

ASSESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel 1er Assesseur

M. ROQUES Maurice 2e Assesseur

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	T	Physique
HOVASSE Raymond	T	Zoologie Générale et appliquée
RAMBAUD René	T	Chimie
REMY Paul	T	Chimie Industrielle
BLANC Eugène	T	Mécanique Rationnelle
ROQUES Maurice	T	Géologie Minéralogie
LAPADU-HARGUES Pierre	T TP	Minéralogie
TRUFFAULT Robert	T	Chimie
LUTZ Hubert	T	Biologie Animale
RAOULT Gaston	T	Physique
CHAMPAGNAT Paul	T	Physiologie Végétale
DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	T TP	Chimie P.C.B.
KRASNER Marc	T	Algèbre Supérieure
AVAN Louis	T	Physique Experimentale
PARIAUD Jean-Charles	T	Chimie-Physique
Mme HENNEQUIN Françoise	T	Calcul Différentiel et Intégral
Mlle BERTHET Ginette	T TP	Physique
M. LOISEAU Jean	T	Botanique pure et appliquée
COMBE René	T TP	Physique
Mme AVAN Madeleine	T TP	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	T TP	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie Professeur sans chaire
DELOST Paul	Physiologie animale
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique
M. SAUREL Jean	Physique
VESSIERE Roger	Chimie
BATHIER Marcel	Physique M.P.C.
GUILLAUME Marcel	Mathématiques M.P.C.
MAISONNEUVE Jacques	Géologie appliquée
PHAM Tan Hoang	Mathématiques
MARTINET Pierre	Chimie
CAPESTAN Michel	Chimie
HENNEQUIN Paul	Mathématiques
ROCHE Jean-Etienne	Physique
BAILLAUD Lucien	Botanique Professeur sans chaire
THOMAS Jean	Physique
BEN AÏM Roger	Chimie

SECRETAIRE PRINCIPAL : M. BRETAGNE Gaëtan.



A ma Femme

A ma Fille

A tous les Miens

A mon Maître

Monsieur Paul REMY - GENNETÉ

Professeur

Doyen de la Faculté des Sciences

Témoignage de profond respect

A Monsieur J. DAUPHIN

Professeur à la Faculté de Médecine et Pharmacie

Professeur de Génie Chimique à l' E.N.S.C.C.

En témoignage de profonde reconnaissance

Nos recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Industrielle sous la direction de Monsieur Le Professeur - Doyen REMY.

Que Monsieur Le Doyen REMY veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour la grande bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et les précieux encouragements qu'il nous a prodigués.

Qu'il soit assuré de notre respectueux attachement.

Nous prions Monsieur Le Professeur DAUPHIN d'agréer l'expression de nos plus sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a témoigné à l'étude et à la réalisation de la Partie Génie Chimique de ce travail. Ses conseils précieux et pertinents nous ont permis de mener notre tâche à sa fin.

C'est donc pour nous un agréable devoir de lui adresser ici l'expression de notre très vive reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur, Doyen Honoraire DUBOIS, Monsieur Le Professeur GUERIN et Monsieur CAPESTAN, Maître de Conférences, qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail et de participer au jury, soient assurés de nos sentiments très dévoués.

I N T R O D U C T I O N

L'élimination du gaz carbonique contenu dans un mélange gazeux constitue un problème fort important pour nombre d'industries, notamment pour la pétroléochimie.

Les gaz naturels ou de pétrole contiennent, en effet, des proportions variables de composés organiques (hydrocarbures) et de gaz minéraux. L'utilisation des hydrocarbures pose le problème de l'épuration des gaz et partant, celui de l'élimination du gaz carbonique.

Il existe un grand nombre de procédés d'épuration et le fait même de la prolifération des procédés proposés indique qu'il n'y a pas de processus optimum : le traitement est, en effet, difficile et doit être modifié en fonction de la composition du mélange gazeux à épurer.

Un traitement parfait devrait répondre aux critères suivants :

a) SELECTIVITE

L'idéal serait d'utiliser une série d'absorbants spécifiques de chaque composé, de façon à séparer successivement et quantitativement les différents éléments du mélange.

b) ABSORPTION et DESORPTION MAXIMUM

Un bon absorbant doit agir avec le maximum d'efficacité, c'est-à-dire que le rapport du nombre de molécules de gaz absorbé au nombre de molécules d'épurant employé doit être le plus élevé possible.

D'autre part, la désorption du gaz doit être la plus aisée et la plus quantitative possible.

c) PRIX de REVIENT MINIMUM

Ce point de vue intéresse plus particulièrement l'industrie.

Si nous considérons le cas particulier du gaz carbonique, nous voyons que les procédés en permettant l'absorption, sont les suivants :

1°/ dissolution physique, généralement sous pression

2°/ congélation fractionnée

3°/ dissolution par réaction chimique

Les deux premiers types de procédés n'ont reçu que peu d'applications pratiques, leur prix de revient étant généralement assez élevé pour des systèmes fonctionnant difficilement en continu.

Citons toutefois, le procédé BENFELD (34 - 63 - 64) où le gaz carbonique se dissout soit dans l'eau, soit dans un mélange hydroalcoolique sous des pressions de 2 à 30 kg/cm², et le système par congélation de CLARE (29).

C'est l'absorption par voie chimique qui est effectivement utilisée dans l'immense majorité des cas, mais de nombreux absorbants ont été proposés. L'épuration s'effectue par réaction chimique réversible, suivant le schéma général :



L'absorption a lieu à basse température, la désorption par chauffage de la solution enrichie.

Mais le mélange gazeux à épurer contient souvent, en plus de l'anhydride carbonique, des quantités variables d'hydrogène sulfuré. L'absorption chimique sélective de ces deux gaz est très délicate car ils ont des constantes de dissociation en milieu aqueux sensiblement du même ordre,

$$\text{H}_2\text{S} : K = 0,9 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad \text{CO}_2 : K = 3,0 \cdot 10^{-7}$$

Les absorbants utilisés le plus souvent sont : la soude, les carbonates alcalins, les sels d'acides organiques faibles et de bases minérales fortes, les solutions ammoniacales ou d'arséniates alcalins et enfin, les solutions aminées.

La classique masse aux oxydes de fer de LAMING (71) n'est plus guère employée, même dans les cokeries et les solutions de soude, difficiles à désorber et coûteuses, ne rencontrent que peu de faveur (36).

Les solutions ammoniacales (2 - 3), comme les solutions de carbonates alcalins (4 - 51. 72. 95.) ont été également abandonnées, vu les difficultés de dégazage. On leur a préféré quelquefois, le procédé ALKAZID où sont associés l'aniline de sodium, le phénate de sodium et un sel de potassium de la diéthylglycine et surtout, les processus employant des amines en solution, tel que le procédé GIRBOTOL.

Signalons également divers procédés (VETROCOKE) utilisant des solutions d'arséniates alcalins susceptibles de fixer H_2S en présence de gaz carbonique (121 bis).

Procédé aux amines : GIRBOTOL

Le choix de l'absorbant doit se porter sur des amines réagissant aisément avec les corps indiqués. De plus, ces amines doivent être facilement régénérables par la chaleur, ne posséder à la température de désorption qu'une faible tension de vapeur, enfin, être chimiquement stables.

Parmi les bases les plus utilisées, nous comptons les éthanol amines, dans lesquelles, à côté de la fonction amine, se trouvent des groupements hydroxyles ayant une influence favorable sur le point d'ébullition et la solubilité dans l'eau.

Ces composés ont été étudiés particulièrement par BOTTOMS et la GIRDLER Corp. (18 - 19 - 20 - 21), d'où le nom du procédé.

Quelques autres amines ont été étudiées également, notamment la méthyl-di-éthanolamine par KOHL (75 à 79) et différentes polyamines (92 - 118).

L'Ensemble des connaissances acquises est toutefois relativement modeste; il est, en particulier, fort difficile de choisir l'amine correspondant exactement à un problème donné d'épuration du gaz carbonique.

Il nous a donc paru intéressant d'ouvrir un plus large éventail d'amines éventuellement utilisables et, surtout, de définir et de mesurer divers coefficients propres à assurer une classification précise de leur pouvoir d'absorption, sans négliger le rôle de divers facteurs susceptibles d'améliorer leur rendement.

Enfin, l'absorption en phase gazeuse dépendant étroitement de la surface de contact offerte aux réactifs en présence, nous avons essayé d'étudier les résultats d'épuration dans des appareils déterminés, de façon à préciser les conditions de rendement optimum.

Tels sont, avec la caractérisation précise de nos appareils et quelques tentatives pour apporter quelque lumière au phénomène d'usure des solutions, les buts du présent travail.

Notre exposé se divise ainsi en deux parties :

PARTIE CHIMIQUE

Après la définition des coefficients utilisés et la description de l'absorbeur le plus généralement employé, nous indiquons les résultats d'épuration fournis par un certain nombre d'amines.

Viennent ensuite l'étude de l'influence de la régénération et de la dégradation des amines sur le rendement d'absorption et un essai de tracé d'abaques universelles.

PARTIE GENIE CHIMIQUE

Dans cette section, deux types nouveaux de colonne d'absorption sont décrits et les résultats d'épuration fournis analysés; le calcul des hauteurs équivalentes à l'unité de transfert permettant, d'autre part, de comparer les performances des tours.

P A R T I E

C H I M I Q U E

COURBES d' ABSORPTION

Les résultats d'absorption sont portés sur un graphique traduisant "l'usure" de la solution, puisqu'aucune régénération n'a lieu durant l'épuration du mélange gazeux.

Sur le graphique représentatif, le temps est porté en abscisse; le débit gazeux G en 1 étant une fonction linéaire du temps s'y trouve également. En ordonnées est porté le pourcentage de gaz carbonique absorbé au temps t par rapport au pourcentage total de CO_2 entrant dans la colonne. Nous appelons ceci "rendement instantané", le symbolisons par ρ_i et le définissons ainsi : si y_1 est le pourcentage de gaz carbonique à l'entrée de la colonne, et si y_2 est celui restant après traversée de l'appareil, ρ_i est le rapport :

$$\rho_i = \frac{y_1 - y_2}{y_1} \times 100$$

On notera dans la suite $\rho_{i,0}$ le rendement au temps zéro $\rho_{i,t}$ celui du temps t précisément choisi, et $\rho_{i,t}^M$, le rendement instantané maximum au temps t .

Mais l'examen d'une courbe d'usure montre que l'on peut également définir un " rendement moyen " d'absorption, symbolisé par ρ_m , rapport du volume total de gaz carbonique absorbé (V_2) au volume global de CO_2 envoyé (V_1) soit :

$$\rho_m = \frac{V_2}{V_1}$$

Ce rendement est naturellement égal au rapport $\frac{S}{\Sigma}$ des aires suivantes :

S : surface limitée par la courbe d'usure, et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses pour $t = 60$ mm.

Σ : aire limitée par les axes, la valeur $\rho_i = 100\%$ pendant 60 mm. et la perpendiculaire élevée de $t = 60$ mm.

De ce rendement moyen peut être déduit le pourcentage moyen d'absorption y_m par la relation

$$\rho_m = \frac{y_m}{y} \times 100$$

soit
$$y_m = \frac{\rho_m y}{100}$$

L'on peut enfin calculer à l'aide de cette courbe, le coefficient expérimental d'absorption R_e rapport du nombre de molécules de gaz carbonique absorbé (n_y) au nombre de molécules d'amine employée (M). On lira par ailleurs l'intérêt de ce coefficient.

REMARQUES

1°/ Les essais en colonne d'absorption à garnissage et ceux en colonne à nébulisation ont été effectués, sauf indication contraire, avec les débits suivants :

$$G = 800 \text{ l} \quad y = 10\% \quad \text{soit} \quad G_{\text{CO}_2} = 80 \text{ l}$$

$$L = 80 \text{ l/h} \quad L_A = 3000 \text{ cm}^3$$

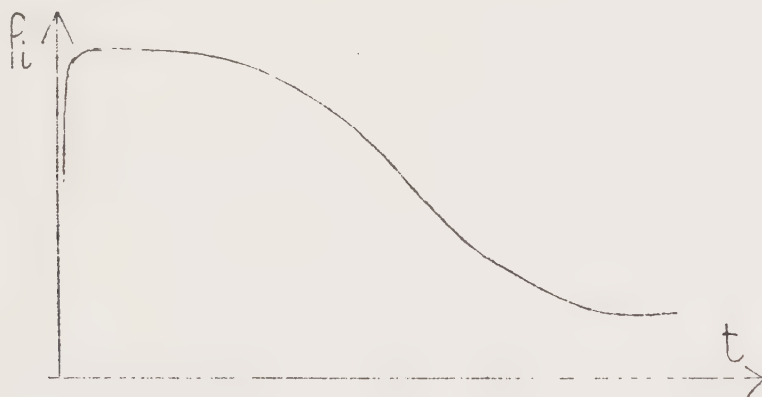
Le même débit gazeux est utilisé dans la colonne à verre fritté où 3000 cm^3 de liquide sont répartis dans les cellules d'absorption.

2°/ Le mélange gazeux : $G = 800 \text{ l}$, $y = 10 \%$ est dit " standard " ou " de comparaison ".

3°/ Tous les essais d'absorption ont été réalisés au moins deux fois; l'erreur finale admise est de $0,5 \%$ sur la valeur de P_m .

4°/ Nous avons admis que durant la première minute d'absorption, le rendement instantané passe de zéro à la valeur maximum $P_{i,1}^M$ de façon continue. Quelques mesures à l'aide du chromatographe ont confirmé complètement ce point de vue.

D'une façon générale, une courbe d'absorption se présente de la façon suivante :



Le rendement instantané atteint immédiatement sa valeur maximum, qu'il conserve quelques temps ou abandonne presque aussitôt suivant les cas. On note alors une décroissance plus ou moins rapide jusqu'à l'obtention d'une valeur finie, faible en général, de $P_{i,60}$ - Des essais de durée plus longue montrent enfin, soit une poursuite de la décroissance de P_i qui tend asymptotiquement vers zéro, soit l'existence d'un palier très faiblement décroissant pendant encore un certain temps avant une brusque chute de la valeur du rendement instantané.

L'expérience nous a montré qu'une durée de 60 mm. permettait de tirer les enseignements les plus fructueux et c'est le temps choisi généralement dans ce travail.

L'étude de l'absorption a été réalisée essentiellement à l'aide d'une colonne de garnissage. Par la suite, dans un but comparatif, nous avons également utilisé deux autres colonnes : l'une à plaquettes de verre fritté, l'autre à pulvérisation de liquide sous forme de brouillard. Ces deux appareils spéciaux sont décrits dans la Partie Génie Chimique.

SYSTEME d'ABSORPTION à GARNISSAGE

Il comprend, comme l'indiquent les figures Nos 1 et 1bis une tour à garnissage dans laquelle ruisselle la solution d'épuration tandis que le mélange gazeux circule à contre-courant.

Pour permettre le tracé d'une courbe d'usure de la solution épuratrice, le liquide parcourt un circuit fermé.

A) COLONNE

La tour utilisée est constituée d'un tube de verre pyrex de 8 cm. de diamètre intérieur (9 de diamètre extérieur) et de 145 cm. de hauteur. La base est obturée par un bouchon caoutchouc percé de trois trous : l'un pour l'arrivée du gaz, le second pour le départ du liquide et le dernier, de diamètre plus grand, sert en cas d'incident, à l'évacuation rapide du liquide contenu dans l'appareil.

Au sommet de la tour, un autre bouchon caoutchouc est percé de deux orifices : l'un assure le départ du gaz, l'autre l'arrivée de la solution absorbante.

La colonne est garnie, pour la majorité des essais, d'anneaux de Raschig découpés dans un tube de chlorure de polyvinyle transparent de 15 mm. de diamètre extérieur et duroté 3000 (norme SAINT-GOBAIN).

Ces éléments de garnissage nous ont donné toute satisfaction. Leur empilement ne donne pas lieu à la formation de chemins préférentiels, il n'y a pas d'écrasement en bas de colonne où le liquide n'a aucune difficulté à se rassembler.

De plus, leur surface lisse, permettant un ruissellement total, et leur faible poids, militent en leur faveur dans le cas d'appareils de laboratoire.

CIRCUIT LIQUIDE

Le mélange absorbant placé dans un flacon de 3000 cm³ est aspiré par l'intermédiaire d'un tube en matière plastique transparente, par une pompe à engrenages d'acier inoxydable ZAVATERRO type Z.F. 0/250 , entraîné par un moteur électrique ERA de 1/15 de CV à 3500 t/mm.

La démultiplication est assurée, d'une part grâce à l'alimentation variable du moteur par l'intermédiaire d'un roto-transformateur SJUREIX permettant d'obtenir tous voltages désirés entre 0 et 130 v. , d'autre part, grâce au rapport des poulies moteur et pompe (de 1 à 7,5).

L'ensemble a l'avantage de ne pas se désamorcer même en cas d'aspiration accidentelle d'air. De plus, il démarre et stoppe instantanément...

De la pompe, le liquide est refoulé (toujours par l'intermédiaire d'un tube plastique transparent de façon à préciser les entrées d'air indésirables) à un flacon de 3000 cm³ posé à l'envers sur l'échafaudage métallique maintenant l'ensemble de façon rigide. Ce régulateur de débit liquide assure une pression constante de circulation. Il est muni d'un tube extérieur de sûreté pour l'évacuation de l'air comprimé lors de l'arrivée du liquide, ou pour la rentrée d'air lors de l'arrêt de l'essai.

La solution est admise à traverser la tour après passage dans un robinet à trois voies. Elle coule alors en pluie sur le garnissage grâce à une sorte de pomme d'arrosoir en pyrex. Au bas de la tour, un tube souple la ramène au flacon réserve où la pompe la reprend.

On voit par cette brève description qu'il n'y a pas dégazage de la solution durant l'essai, mais qu'au contraire c'est une solution de moins en moins apte à l'épuration qui parcourt la colonne.

GAZ

Le mélange gazeux est constitué par de l'air et du gaz carbonique.

L'air provient d'une bouteille d'air comprimé. Après détente, son débit fixé par réglage du manomètre, est contrôlé par passage dans un ajutage de VENTURI (PROLABO type 0-2000). Il se dirige ensuite vers un récipient métallique servant de mélangeur.

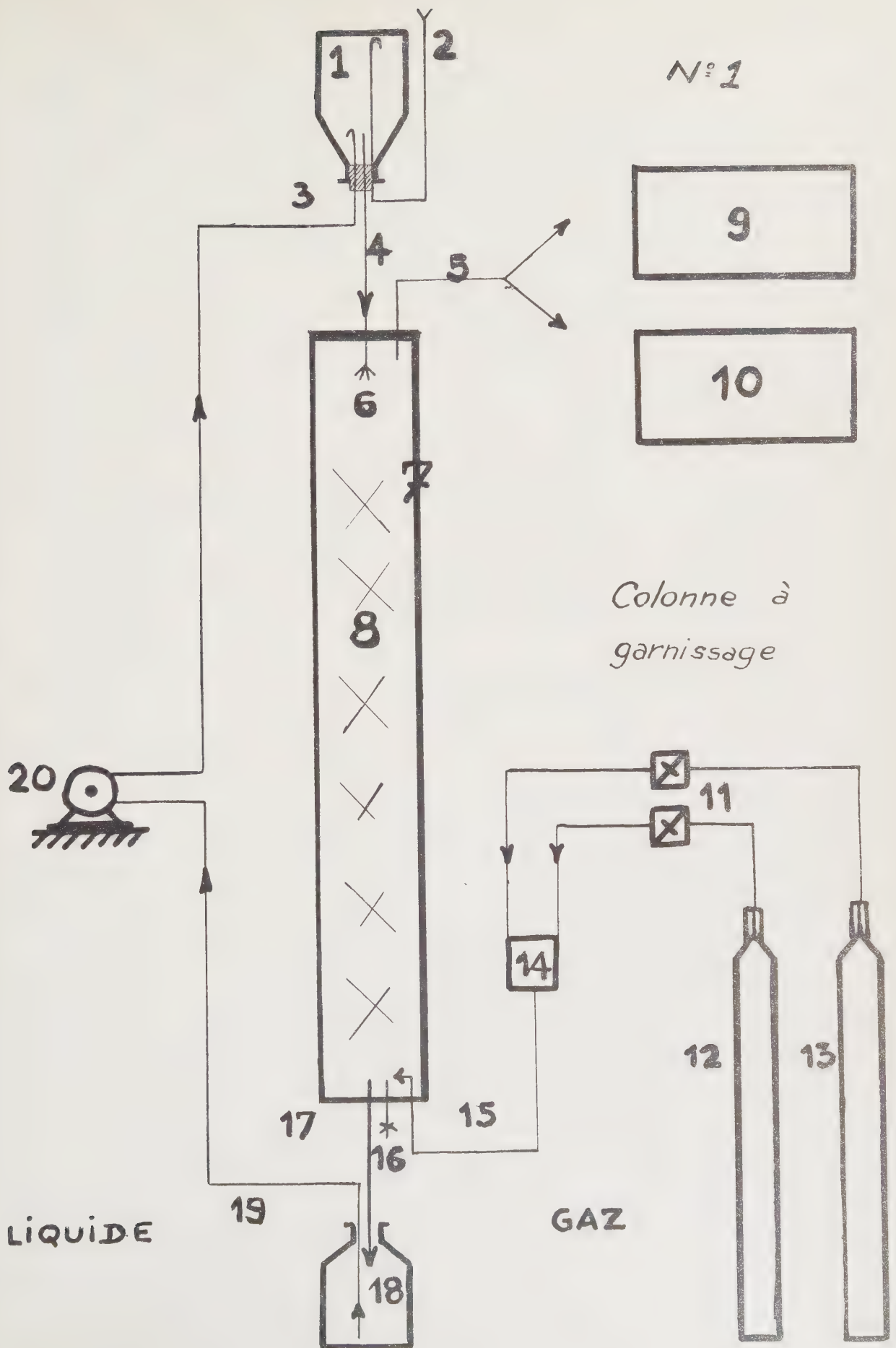
Le gaz carbonique provient d'une bouteille d'anhydride carbonique liquéfié. Son débit réglé de la même façon que ci-dessus est lui aussi contrôlé par passage dans un Venturi (type 0-800) et pour les faibles volumes par passage dans un rotamètre OTIC-FISCHER spécialement conçu.

Chaque ajutage est relié à des tubes manométriques en U agrafés sur des planchettes portant des graduations millimétriques. Les liquides servant à la mesure des dépressions sont colorés en rouge et bleu de façon à faciliter les lectures.

En moyenne, les dépressions enregistrées varient de 0 à 300 mm. pour l'air, et de 0 à 15 mm. pour le gaz carbonique. La sensibilité des appareils de mesure est excellente et, avec l'habitude, la stabilisation des débits en cours d'opération ne pose aucun problème.

Le gaz carbonique rejoint l'air dans le récipient métallique. Les deux gaz convergent et se mêlent parfaitement. Ils pénètrent ensuite par le bas dans la colonne, débouchant au-dessus du niveau liquide de garde (1 cm. environ) de façon à empêcher l'introduction de solution dans le circuit gazeux.

A la sortie de la tour, les gaz sont dirigés vers les appareils de mesure (voir ce chapitre).



- ① Vase supérieur d'expansion
- ② Tube d'équilibre : surpression / dépression
- ③ Arrivée du liquide d'absorption
- ④ Sortie de liquide vers la tour
- ⑤ Sortie du gaz épuré (vers l'analyse)
- ⑥ Pomme de distribution de liquide
- ⑦ Colonne de verre Pyrex
- ⑧ Garnissage (chlorure de polyvinyle)
- ⑨ Chromatographe en phase gazeuse
- ⑩ Appareil d'ORSAT
- ⑪ Contrôleur de débits gazeux (Venturi Rotamètre)
- ⑫ Bouteille d'air comprimé
- ⑬ Bouteille de gaz carbonique comprimé
- ⑭ Mélangeur de gaz
- ⑮ Arrivée du gaz en bas de tour
- ⑯ Tube de secours pour évacuation liquide
- ⑰ Sortie du liquide enrichi en CO_2
- ⑱ Vase inférieur d'expansion
- ⑲ Tube de reprise du liquide absorbant
- ⑳ Pompe à circulation (vitesse et débit variables)

COLONNE À GARNISSAGE

DESRIPTIF

N° 1 bis

DESCRIPTION d'un ESSAI

Tandis que la solution absorbante est placée dans le réservoir, nous réglons les débits gazeux à la valeur désirée et en contrôlons la fixité, cependant qu'ils balaient la tour durant une dizaine de minutes. Le but de ce balayage est double :

1°/ La colonne est exactement saturée du mélange gazeux de composition connue.

2°/ La détente du gaz carbonique dans le manomètre provoque un refroidissement et une légère formation de neige carbonique qui, obstruant un peu le passage, fait diminuer légèrement le débit. Après quelque temps, on assiste à une stabilisation.

Durant ce temps, nous vérifions la composition du mélange gazeux par analyse.

La pompe est ensuite mise en route; le liquide s'élève jusqu'au flacon de réserve qu'on laisse s'emplir un peu de façon à constituer une sécurité. Nous ouvrons alors le robinet d'admission à la tour et en même temps déclenchons le chronomètre. La solution coule alors à travers le garnissage et l'on règle les débits d'entrée et de sortie de façon à les équilibrer (principalement par variation de la vitesse de rotation de la pompe) tout en laissant au fond de la colonne une couche de 1 cm. de liquide environ pour empêcher toute échappée du mélange gazeux par le tube de sortie du liquide.

Pratiquement, dès cet instant, l'unité peut fonctionner sans surveillance; il va sans dire cependant que nous portons constamment attention à la bonne marche de l'ensemble.

Après une minute, nous effectuons le premier dosage du gaz carbonique restant dans le mélange à la sortie et répétons ensuite cette analyse toutes les trois minutes environ.

A la fin de l'essai (60 mm. généralement) nous laissons s'écouler tout le liquide et continuons à balayer la tour par le mélange gazeux dont nous vérifions la constance de composition après une dizaine de minutes. En principe, on ne relève aucune différence; d'ailleurs, les indications des ajutages de Venturi permettent de déceler toute variation en cours d'opération et il nous est facile d'y remédier aussitôt.

DOSAGE des GAZ

Le dosage du gaz carbonique restant dans le mélange est effectué soit à l'aide du classique appareil d'ORSAT, soit depuis la récente acquisition du laboratoire, par un chromatographe en phase gazeuse D.A.M. type UGINE 14.029.

a) Appareil d'ORSAT

Nous nous servons de potasse concentrée (environ 10 N). Suivant les conseils de GUERIN (60), de quelques autres auteurs (26, 115, 121) et nos propres essais systématiques, il est bon de faire barboter 0,5 l de CO_2 pour 10 cm³ de solution fraîchement préparée si l'on désire obtenir des résultats corrects. La liquide de poussée est de l'eau sulfurique préalablement saturée de gaz carbonique afin d'éviter toutes erreurs.

A partir de ces données, il est aisé de conserver une précision de 0,1 % tout en ayant une grande facilité et une indéniable rapidité de mesure.

Avec trois laboratoires en service, nous arrivons aisément à la cadence d'un dosage toutes les deux minutes.

b) Chromatographe D . A . M .

Cet appareil est naturellement beaucoup plus précis que le précédent.

La séparation des gaz est effectuée sur silice pure spéciale 60-90 placée dans un tube d'acier inoxyable de 4 m. de longueur et 8 mm. de diamètre intérieur. Le dosage est assuré par un pont de conductibilité thermique dont le bruit de fond n'excède pas 40 ppm.

Le gaz vecteur employé est l'azote R.

Dans les conditions expérimentales utilisées, le temps de réponse est de 1 mm. 30 s. environ, ce qui, compte tenu du balayage du volume étalon, nous permet d'effectuer une mesure toutes les 2mm.

Les résultats inscrits sur un enregistreur MECI à deux plages de sensibilité, sont obtenus avec une précision de 0,02 % sans précaution particulière.

DEGAZAGE

Après chaque essai, la colonne d'absorption et toutes les tuyauteries sont abondamment rincées et séchées à l'air comprimé.

Durant ce temps, la solution absorbante est placée dans des ballons sous puissant réfrigérant ascendant et portée à ébullition douce par chauffe-ballon. Nous laissons le dégazage se poursuivre durant 4 heures, l'expérience montrant qu'une durée supérieure n'apporté, sauf exception, aucune désorption supplémentaire.

Nous contrôlons ensuite, éventuellement, sur une petite prise d'essai, que le titre en absorbant n'a pas varié et la solution refroidie est prête à un nouvel emploi. Pour des raisons exposées plus loin, nous appelons " usée " toute solution ayant subi un dégazage et " neuve " une solution fraîchement préparée.

On lira ailleurs l'influence essentielle du dégazage et les détails relatifs aux cas particuliers de quelques solutions.

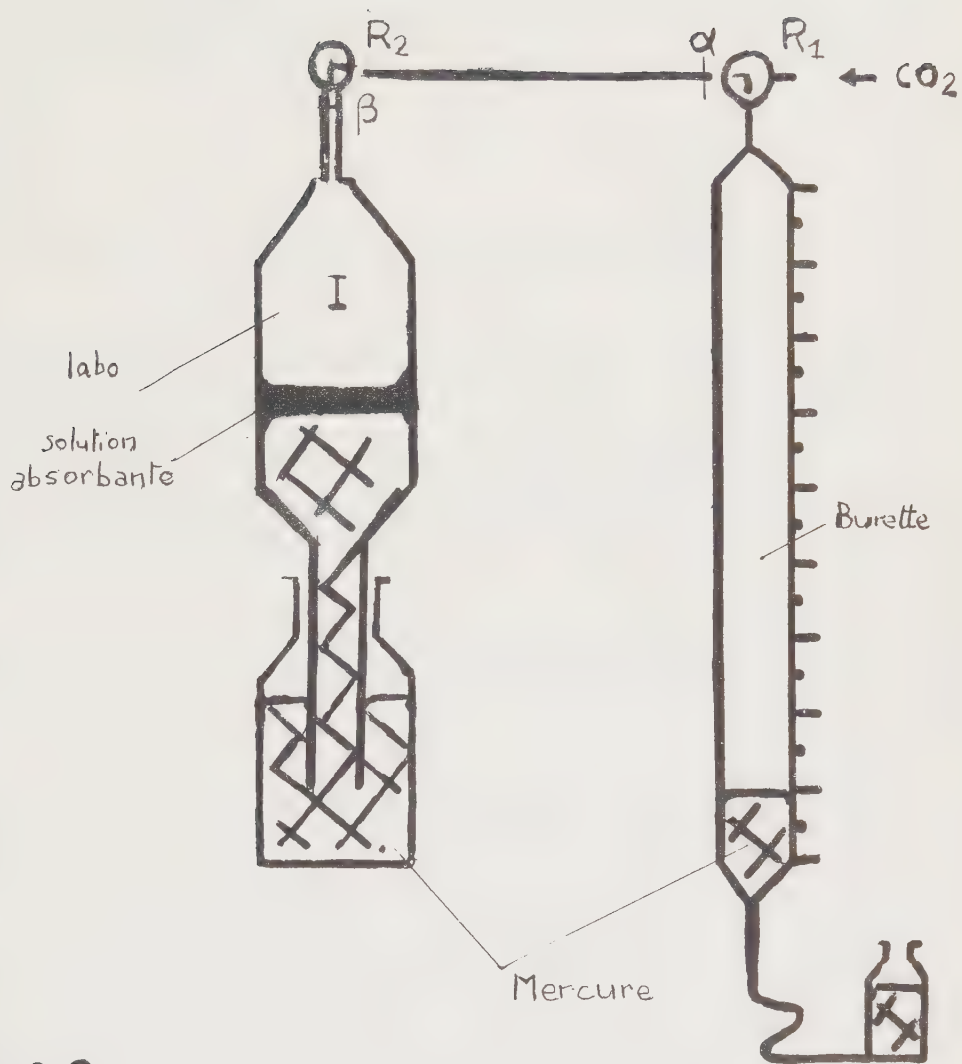
COEFFICIENT d'ABSORPTION

DEFINITION

Il est possible de partir d'une courbe d'usure d'une solution aminée, de calculer un coefficient d'absorption R_g rapport du nombre de molécules de gaz carbonique absorbé au nombre de molécules d'amine employée, comme l'a fait KOHL et ses collaborateurs (75 - 76 - 77 - 78 - 79). Malheureusement il n'est jamais certain que la tour utilisée permette la saturation complète de l'amine considérée. On vérifie d'ailleurs qu'il n'en est rien puisque l'examen d'une courbe d'usure montre très rarement un rendement final nul, preuve qu'une possibilité d'absorption existe encore. Il nous a paru intéressant d'essayer de mesurer par une autre méthode le coefficient d'absorption à saturation de l'amine dit "coefficient d'absorption absolue", symbolisée par R_A .

Nous avons utilisé pour ce faire un appareil d'Orsat où le liquide de garde a été remplacé par du mercure. (Figure N° 2)

Nous plaçons dans le laboratoire I , 20 cm^3 d'une solution absorbante (la solution est introduite à l'aide d'une seringue après avoir déconnecté l'appareil en β), puis nous amenons le niveau du liquide en β . Grâce au robinet R_1 nous introduisons alors 100 cm^3 de gaz carbonique dans la burette et après mesure, repoussons lentement ce gaz vers le liquide du laboratoire. L'absorbant aussitôt repoussé, absorbe CO_2 et son niveau s'élève à nouveau peu à peu, dans le laboratoire jusqu'à absorption complète du gaz.



N° 2

Il reste à répéter cette opération autant de fois que cela est nécessaire, jusqu'à ce qu'après 24 heures de repos, deux lectures du volume carbonique non absorbé ne diffèrent plus. La quantité total de gaz absorbé par l'amine est alors connue avec une grande précision. (Correction étant faite des volumes morts dûs aux capillaires de l'appareil).

REMARQUES

Ces mesures nécessitent quelques précautions :

- a) la dissolution du gaz dans certaines amines s'effectue avec dégagement de chaleur; or, la réaction d'absorption étant fonction de la température, plus celle-ci s'élève, moins l'absorption est bonne. Il convient donc d'opérer très lentement pour laisser à l'équilibre thermique de temps de s'établir.
- b) La même lecture est de règle pour éviter l'effet de la dissolution sous pression.
- c) L'appareil doit être en parfait état afin d'éviter toute fuite de gaz (par les robinets en particulier).
- d) Il est enfin nécessaire de ramener tous les volumes gazeux aux conditions normales (760 mm. - 0°).

ABSORPTION REMANENTE

Dans la plupart des cas on note une différence sensible d'absorption entre une solution d'amine fraîchement préparée et la même solution utilisée après un dégazage convenable. La diminution de rendement qui s'ensuit peut s'expliquer, soit par une perte d'amine lors du dégazage, soit par une transformation irréversible d'une petite quantité d'agent absorbant en un composé non épurateur.

Le fait souvent signalé dans la littérature (surtout par POLDERMAN, 102, mais aussi 43, 67, 70, 108, 120) est désigné sous le nom de " corrosion de l'absorbant ".

Dans l'épuration d'un gaz naturel, un grand nombre de composés peuvent certes détruire une partie de l'amine (mercaptans par exemple); il est donc assez remarquable de trouver déjà dans le cas d'un mélange simple d'air et de gaz carbonique des traces de corrosion.

Nous verrons, par la suite, des différences dans les courbes d'usure, mais il est à noter que nous pouvons chiffrer ce gaz carbonique combiné irréversiblement (nous l'appelons "rémanent") lors de la mesure de R_A . Il suffit de mesurer le coefficient absolu d'absorption d'une solution aminée fraîchement préparée, puis de dégazer cette solution avant de la saturer à nouveau en gaz carbonique. Le volume plus faible de CO_2 alors absorbé conduit au coefficient d'absorption rémanente R_R qu'il est essentiel de connaître en utilisation industrielle. Nous verrons pour chaque amine les valeurs et les variations de ce coefficient.

L'ensemble des trois valeurs R_A , R_e , R_R , caractérise partiellement la capacité d'absorption d'une amine. Industriellement, quel que soit l'appareil utilisé, aucune solution ne pourra dépasser le coefficient de saturation R_A mais prendra plutôt des valeurs voisines de R_e - Il est évident enfin que le volume d'absorbant utilisé devra tenir compte, pour une épuration convenable, de la valeur rémanente R_R .

R E S U L T A T S

d' A B S O R P T I O N

MONO ETHANOLAMINE

CARACTERISTIQUES	M E A	$H_2NCH_2 - CH_2OH$
d 20	Théorique	Mesuré
4	1,018	1,018
n 20	1,4539	1,4540
D		
Solubilité dans l'eau	très grande	
P. M.	61,08	61,08
P. E.	172°	172°

Première amine utilisée par BOTTOMS (19, 20, 21) dans son brevet original, la monoéthanolamine a fait l'objet de nombreuses études d'absorption, aussi bien en colonne industrielle (50, 57, 81, 114) qu'en laboratoire où ses constantes de dissociation et sa chaleur de réaction ont été déterminées (12, 22, 76, 85, 86, 87). Nous avons par ailleurs (44) tracé les courbes d'usure des solutions à 5, 10 et 15 % de cette amine et étudié son influence lors de son adjonction à des mélanges d'absorbants. Aussi, nous contenterons-nous ici de rappeler brièvement les résultats obtenus, insistant seulement sur l'étude des coefficients absolus et expérimentaux.

SOLUTION à 5 %

Elle fournit $P_M = 44 \%$ grâce à des valeurs du rendement instantané atteignant 95 % durant les quatre premières minutes d'épuration.

SOLUTION à 10 %

D'excellents rendements instantanés, compris durant 22 minutes entre 98 et 99 %, puis une chute brutale l'amenant à un palier situé à $P_i = 27\%$, fournissent un rendement moyen égal à 68,2 %.

La courbe N° 3 conduisant à un coefficient expérimental égal à 0,48 contre un coefficient absolu de 0,50, il était tentant de savoir si l'on pouvait en colonne obtenir la saturation définitive de l'amine (le palier à 27 % autorisant de plus cet espoir). De fait, 90 minutes d'opération nous mènent à un rendement instantané nul, un P_m égal à 41,8 % ce qui donne $Re = 0,50$ exactement. Ceci est assez rare pour être signalé (voir courbe N° 4)

SOLUTION à 15 %

Le rendement moyen passe à 79,2 % grâce à un gain très sensible sur la durée des excellents rendements instantanés (33mm. ou $98 \ll P_i \ll 99$). La chute de la courbe a la même allure que précédemment.

PERTES au DEGAZAGE -- REMANENT

Les pertes au dégazage sont loin d'être négligeables puisque le titre alcalin passe de 1,080N à 1,005N après une ébullition prolongée. De même, l'amine ne présente plus après un premier passage absorbant, les mêmes qualités épuratrices. C'est ainsi qu'une solution à 10 % de MEA provenant du bouillissage absorbe 7 litres de gaz carbonique de moins qu'une solution fraîchement préparée.

Beaucoup d'amines présentant cette fâcheuse caractéristique, nous reviendrons sur ce point à un chapitre spécial (voir : "CO₂ Rémanent").

REMARQUES

Il nous paraît plausible d'imaginer, pour expliquer la brusque chute de rendement observée après un certain temps, un effet de probabilité de rencontre entre les molécules de gaz carbonique et celles d'amine encore vierge.

En effet, lorsque les excellents rendements instantanés cessent, une grande partie de l'amine est saturée de gaz carbonique et transformée, mais non la totalité (la valeur de R_e à $t = 30$ mm. en fournit la preuve $R_e = 0,30$ contre $R_a = 0,50$). La solution absorbante contient ainsi encore quelques molécules de MEA incomplètement carbonatées. Plus ce nombre est petit, plus faible est la probabilité de rencontre entre elles et le gaz carbonique. La courbe d'usure chute alors brusquement, atteignant un palier témoignant de la probabilité moyenne de rencontre.

Si cela est, nous devons observer une chute très rapide dans les solutions à 5 %, légèrement moindre pour celles à 10 % et encore inférieures chez celles à 15 % . L'examen des courbes d'usure nous montre bien ceci (N° 4).

D'autre part, le palier doit être forcément descendant puisque l'amine rencontre le gaz carbonique. La courbe N° 4 jointe (essai de 90 mm.) le montre également.

Ainsi la probabilité de choc " CO_2 - amine " diminue brutalement après avoir été considérable, et finit par se fixer, pour des essais sans engorgement, à de faibles valeurs.

DIETHANOLAMINE

CARACTERISTIQUES	D E A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{HN} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
d 20	Théorique	Mesuré
4	1,0966	1,0962
n 20	1,4776	1,4769
D		
Solubilité dans l'eau	Très grande	
P M	105,13	105,13
P E	269	269/270

Il s'agit certainement, dans la série des éthanolamines, du composé le plus utilisé industriellement. Elle doit cette faveur à ses qualités vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré jointes à sa faible viscosité et à sa haute tension de vapeur. Dans le cas du gaz carbonique, les résultats globaux obtenus le sont d'une façon totalement différente de la M . E . A .

SOLUTION à 5 %

Ecart assez net d'avec la solution correspondante de monoéthanolamine puisque P_m vaut 34 % avec un rendement instantané maximum de 80 % durant seulement trois minutes.

SOLUTION à 10 %

En doublant la quantité d'amine, nous doublons aussi le rendement ($P_m = 67.5 \%$) obtenant ainsi une solution soutenant à priori la comparaison avec la solution à 10 % de MEA. Mais une différence très nette apparaît dans la courbe des résultats; (N° 3) les meilleures valeurs du rendement instantané oscillent seulement de 93 à 95 % pendant 30 mm. décroissant ensuite très lentement pour atteindre un palier situé à $P_i = 30 \%$.

SOLUTION à 15 %

Le gain d'absorption est seulement de 5,5 points (contre 11 aux solutions parallèles de MEA) : on note $P_m = 73 \%$. D'autre part, les valeurs de rendement instantané semblent plafonner à 95 %, la pente est toujours régulière menant à un palier de 30 %.

CONCLUSION - PERTE au DEGAZAGE - REMANENT

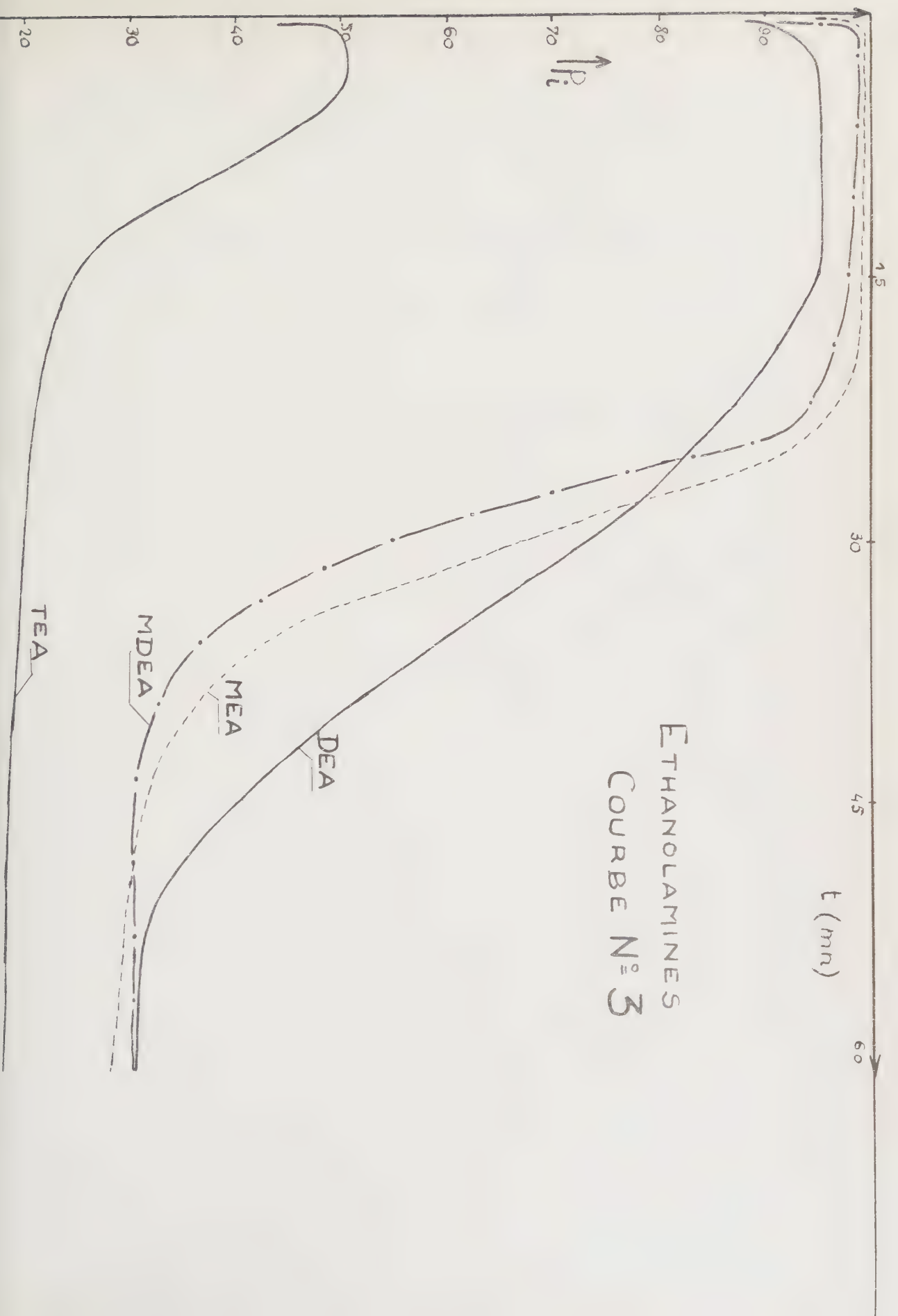
La D E A ne dépasse pas un rendement instantané de 95 %, se situant par là, bien au-dessous de la M E A. Par contre, il semble que sa saturation soit plus longue à se produire (la chute de rendement est très lente). Nous savons (44) que son addition à un mélange d'absorbants traduit cette faculté régulatrice fort intéressante (nous l'appelons aussi " stabilisation des résultats". En conclusion, il s'agit d'une bonne amine d'épuration qui, lorsqu'on ne désire pas une absorption totale, permet d'augmenter la durée du cycle de passage en colonne.

Ses pertes au dégazage sont extrêmement faibles, puisque son titre passe de 0,920 N à 0,900 N (solution à 10 %).

Nous avons constaté un rémanent gênant sur lequel nous reviendrons également (voir p).

Signalons pour terminer que le coefficient expérimental déduit de la courbe d'usure de la solution à 10 % est 0,76, approchant lui aussi le coefficient absolu égal à 0,95.

ETHANOLAMINES
COURBE N° 3

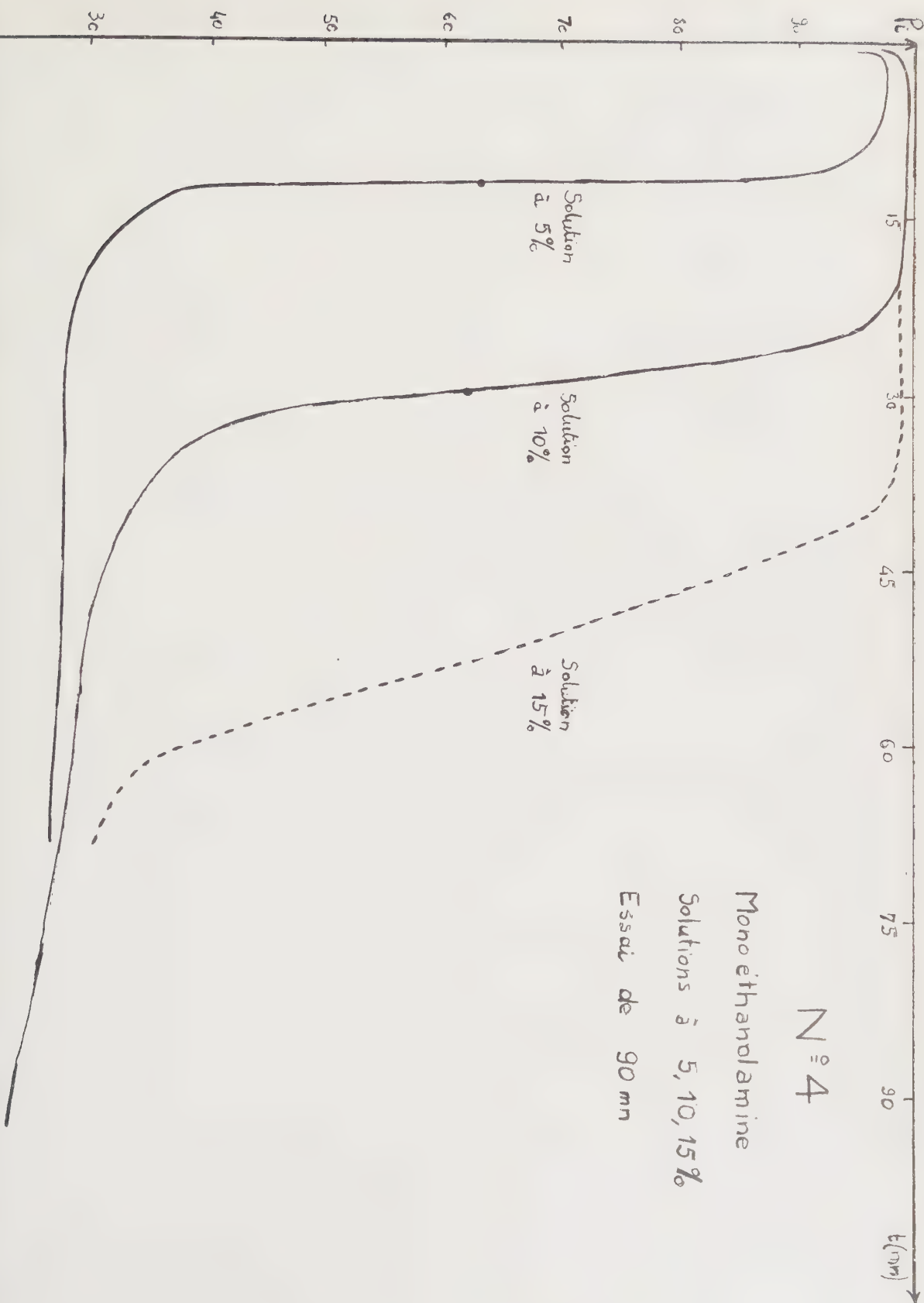


N° 4

Monoéthanolamine

Solutions à 5, 10, 15%

Essai de 90 mn



TRIETHANOLAMINE



	Théorique	Mesuré
d_4^{20}	1,1300	1,1292
n_D^{20}	1,4852	1,4845
Solubilité dans l'eau	très grande	
P M	149,18	149,18
P E	277	277-278

Assez bon absorbant de l'hydrogène sulfuré, (9,90) mais mauvais épurateur du gaz carbonique (56, 69) la triéthanolamine a servi quelquefois à des essais d'épuration sélective.

Ce n'est cependant pas le réactif de choix. Rappelons brièvement les résultats des courbes d'usure face au gaz carbonique.

SOLUTION à 5 %

L'absorption est minime ($p_m = 14,9 \%$ avec $p_{im} = 43 \%$) et la courbe chute très rapidement.

SOLUTION à 10 %

La solution très visqueuse absorbe fort mal ($\rho_m = 24,8 \%$) laissant la moitié du CO_2 en liberté dans les meilleures conditions (ρ_{im}). Nous observons également une chute très rapide de la courbe d'absorption (N° 3).

SOLUTION à 15 %

La viscosité très élevée de ce mélange gêne aussi bien en absorption qu'en dégazage, le rendement moyen reste modeste (33 %) la courbe conservant la même allure générale ($\rho_{im} = 54 \%$).

CONCLUSION

Cette amine possède un coefficient d'absorption absolu élevé ($R_a = 1$) mais obtenu avec une extrême lenteur, ceci sous entendant une saturation difficile et par là, des résultats médiocres en colonne, comme on vient de le voir.

D'ailleurs le coefficient expérimental d'absorption pour la solution à 10 % est seulement égal à 0,39.

Il s'agit donc d'une amine fort mauvaise épuratrice du gaz carbonique, à viscosité élevée, donc gênante, n'ayant à son actif que son absence de pertes au dégazage.

METHYL DI ETHANOLAMINE

CARACTERISTIQUES	M D E A	$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{OH} \end{cases}$
	Théorique	Mesuré
d_{20}^4	1,003	1,000
n_D^{20}	1,4678	1,4670
Solubilité dans l'eau	très grande	
P M	119,15	119,15
P E	247	246-248

KOHL et son équipe (75, 76, 77, 78, 79, 112) ont prétendu, après des essais industriels, avoir, à l'aide de ce composé, résolu le problème de l'absorption sélective d'un mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$. L'examen des courbes d'usure comme l'étude du coefficient absolu d'absorption nous permettent d'infirmer leurs résultats face au gaz carbonique, l'amine devenant par là, impropre au but proposé.

SOLUTION à 5 %

Nous obtenons avec le mélange gazeux standard un rendement moyen de 34 % grâce à un rendement instantané maximum égal à 95 % durant 3 mm. suivi d'une baisse régulière.

SOLUTION à 10 %

La courbe N° 3 jointe, nous donne $P_m = 60 \%$ et $95 \leq P_{im} \leq 99$ durant près de 20 minutes, suivi d'une brusque chute de rendement. La saturation est cependant loin d'être complète (le palier vers $P_i = 30 \%$, le laissant d'ailleurs prévoir) puisque le coefficient expérimental d'absorption atteint seulement 0,89 contre l'excellent 1,49 du coefficient absolu.

SOLUTION à 15 %

Comme d'habitude, l'augmentation très sensible de la richesse aminée n'entraîne pas l'augmentation parallèle des valeurs du rendement. P_m atteint 69 % grâce à une durée plus élevée des excellents rendements instantanés (27 mm. durant lesquelles $95 \leq P_i \leq 99 \%$).

CONCLUSIONS PARTIELLE

L'action de la méthyl-diéthanolamine sur le gaz carbonique peut se comparer à la fois à celle de la monoéthanolamine et de la diéthanolamine.

Comme le MEA, elle assure un excellent dégazage (toutefois légèrement inférieur), comme le DEA, son action est lente et progressive. Nous avons donc affaire à un composé assez intéressant en épuration.

A noter des pertes au dégazage assez faibles, une excellente viscosité permettant d'assurer une circulation liquide sans difficulté et un bon coefficient final de saturation.

Elle nous paraît, en résumé, légèrement supérieure à la diéthanolamine.

REMARQUE sur la SERIE des ETHANOLAMINES

Résumons dans un tableau récapitulatif les résultats obtenus par les quatre composés de ce groupe, en solution à 10 % opposés au mélange gazeux de comparaison.

	P.M.	$\rho_m\%$	$\rho_{im}\%$	f_{im}	durant	R_A	Re
MEA	61	68,2	99	98 $\ll$ 99	22 mm.	0,50	0,48
DEA	105	67,5	95	93 $\ll$ 95	15 mm.	0,95	0,76
TEA	149	24,8	50	50	1 mm.	1	0,39
MDEA	119	60	99	95 $\ll$ 99	20 mm.	1,49	0,89

Nous y constatons très nettement l'influence du poids moléculaire sur le rendement moyen. Lorsqu'il est petit (MEA), ρ_m vaut 68,2, et plus il s'élève, plus le rendement moyen décroît.

	MEA	DEA	MDEA	TEA
PM	61	105	119	149
ρ_m	68,2	67,5	60	24,8

Il semble que l'empêchement stérique ait ainsi une grande responsabilité dans la formation des composés de réaction avec le gaz carbonique. D'ailleurs SHERWOOD (107) signale qu'il est extrêmement délicat de se prononcer pour la formation de carbonates de Triéthanolamine, alors que d'autres auteurs en voient la facile possibilité pour la MEA et la DEA (7, 8, 67, 70), certains allant même plus loin dans la voie de la dégradation possible.

Nous aurons à reparler de ce phénomène au chapitre du gaz carbonique rémanent. Il n'était pas inutile cependant, de signaler d'ores et déjà, ce parallèle entre le " volume moléculaire spatial ", entre l'encombrement de l'amine et sa facilité réactionnelle avec le gaz carbonique; nous en verrons en effet, d'autres exemples plus loin. Ainsi, l'empêchement stérique aide à la connaissance des rendements moyens, cependant que l'étude de la probabilité de rencontre intermoléculaire permet sans doute d'expliquer les brusques chutes de rendement.

Il est enfin curieux de remarquer que les chiffres sont différents en saturation absolue, où la durée de contact étant infiniment plus longue (près de 7 jours pour la TEA) l'amine a le temps de se saturer.

	MEA	DEA	MDEA	TEA
R_A	0,50	0,95	1,49	1

Ceci nous montre d'ailleurs qu'il ne faut pas donner aux valeurs de R_A la signification définitive que FRAZIER (78) voulait lui attribuer.

MONO DI TRI METHYL AMINE

A; MONO METHYL AMINE

CARACTERISTIQUES	MmA	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
	Théorique	Mesuré
d_{-70}^4	0,7691	
$n_D^{17,5}$	1,432	Produit PROLABO
		R P en solution
Solubilité dans l'eau g/l	11540	aqueuse
P M	31,06	
P E	-6,5	

De prime abord, la monométhylamine est séduisante à trois égards : chef de file d'une série analogue à celle des éthanolamines, ne nous permettrait-elle pas de vérifier certaines conclusions déjà entrevues ?, dotée d'un faible volume spatial, elle devrait ensuite donner aisément des composés irréversibles, enfin, assez volatile, elle pourrait peut-être nous permettre de tracer à la fois des courbes d'usure et d'évaporation simultanées.

Et de fait, la solution à 5 % de ce composé ne nous a pas déçu sur ces points. Les résultats d'absorption relatés par la courbe N° 5, montrent un réel pouvoir épurant durant quelques instants, suivi d'une spectaculaire baisse du rendement, baisse s'accompagnant finalement peu à peu. Le rendement instantané atteint 99 % et se maintient longtemps à des valeurs excellentes, puis brusquement apparaissent dans la tour des mousses abondantes et fort gênantes et, après 2 à 3 minutes, un volumineux précipité floconneux blanc les remplace, tandis que le rendement instantané chute simultanément. Néanmoins, le rendement moyen final est de 77 %.

Cet inconvénient n'est naturellement pas le seul, le plus grave étant l'échauffement très net de la solution épuratrice. L'écart de température va sans cesse grandissant en cours d'opération et finit par atteindre 14° (de 20 à 34°). Il est fort remarquable que cette exothermicité ne gêne pratiquement pas les fonctions épuratrices jusqu'à la 36ème minute environ, où il est en fait difficile de savoir qui de l'amine saturée, de l'amine combinée irréversiblement, ou de l'amine évaporée est responsable de l'effondrement des résultats.

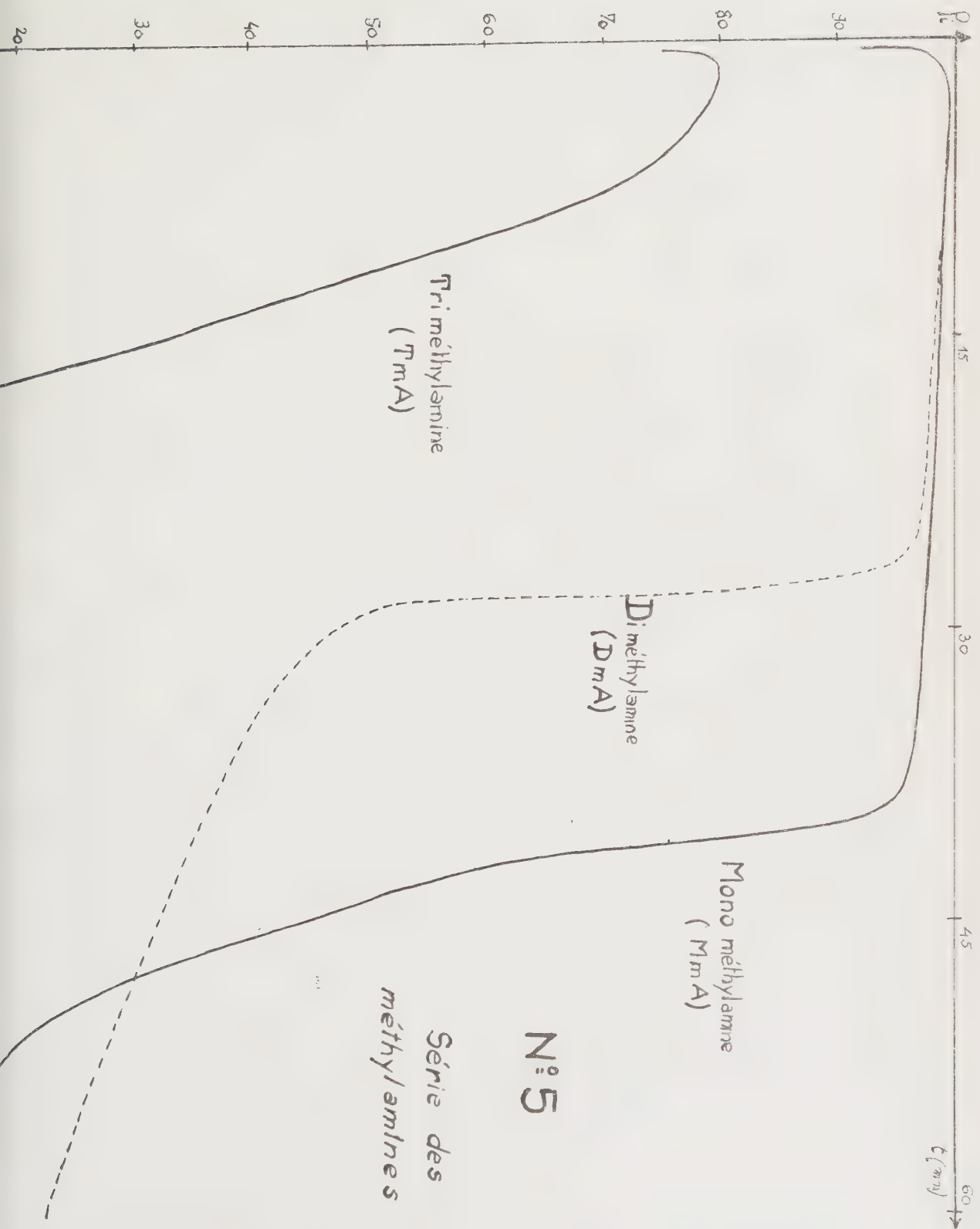
Cependant l'amine disparaît peu à peu et, à l'issue d'un essai standard de soixante minutes, le titre en alcalinité est passé de 1,55 N à 1,10 N (ce dernier titre étant mesuré sur le mélange solide liquide obtenu en fin d'épuration naturellement). Nous notons d'ailleurs une très forte odeur ammoniacale autour de l'unité et le tube de sortie des gaz présenté face à l'acide chlorhydrique y détermine des fumées blanches caractéristiques.

Nous avons retrouvé cette tendance naturelle exacerbée lors du dégazage et ceci est tout à fait normal, le point d'ébullition de la monométhylamine étant très bas ($-6,5^{\circ}$). Après soixante minutes de régénération, le dosage indique le départ de 75% de l'amine, qui a pratiquement entièrement disparu après un dégazage de 2 heures (le titre est alors de 0,08 N).

Il est évidemment impossible de mesurer expérimentalement le gaz carbonique rémanent dans ces conditions. Nous avons pensé malgré tout qu'on pourrait le déduire du précipité apparu en colonne. L'examen des titres dudit et de la solution surnageante nous donne à penser que 3,5 % d'amine ont été employés dans cette combinaison insoluble que nous avons examinée par ailleurs (voir chap. " rémanent ").

Il était naturellement intéressant de reprendre les essais à l'aide d'une solution à température constante : nous l'avons fait, obtenant alors un rendement moyen de 79 % et démontrant, par ce faible écart, la quasi inefficacité d'un tel traitement sur l'équilibre réactionnel.

En colonne, l'amine est loin de se saturer complètement après une heure de contact, puisque le coefficient expérimental d'absorption atteint 0,81 contre 1,34 obtenu sur mercure. Les pertes par volatilité et la valeur finale non nulle du rendement instantané, fournissent d'ailleurs sur ce point tous apaisements.



B) DI METHYLAMINE

CARACTERISTIQUES	DmA	$\text{HN} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$
	Théorique	Mesuré
d_4^{20}	0,6804	
n_D^{17}	1,350	Produit PROLABO
Solubilité dans l'eau		R P en solution
P M	45,08	aqueuse
P E	7,4	

Une solution à 5 % en volume de diméthylamine opposée en colonne au mélange gazeux à 10 % de CO_2 nous conduit à un rendement moyen de 62 %, atteignant un rendement instantané de 99 % pour l'abandonner aussitôt, baisser régulièrement jusqu'à la 26ème minute environ où P_i vaut encore 96 %, puis chuter avant d'atteindre un palier légèrement incliné aux environs de $P_i = 35 \%$ (Courbe n° 5).

Il s'agit on le voit, encore une fois, d'un résultat identique à ceux obtenus dans le cas d'emploi de la diéthanolamine. Les caractères particuliers de la diméthylamine apparaissent seulement dans l'étude de ses conditions de travail.

C'est ainsi que nous observons encore une nette élévation de température (de 20 à 29°) accompagnée naturellement d'une certaine perte par évaporation. Le caractère plus encombré du composé ne permet cependant pas l'observation d'un précipité insoluble dans la solution, non plus que l'apparition de mousses abondantes et gênantes.

Après soixante minutes, le coefficient expérimental atteint 0,98 contre 1,31 au coefficient absolu, ceci, sans tenir compte de la perte aminée opératoire.

La régénération pose naturellement les mêmes problèmes et, si l'on note une légère différence de volatilité, le résultat final est le même; après 6 heures (temps absolument nécessaire à un bon dégazage) il ne reste pratiquement plus d'amine en solution. Déjà, une heure d'ébullition à reflux, a causé le départ de près de 60 % du composé.

Il est donc, là encore, impossible de fixer par une nouvelle mesure en colonne à l'aide de la solution régénérée, la valeur du gaz carbonique rémanent.

Nous avons effectué une mesure à température constante sans noter d'augmentation extraordinaire du rendement moyen :

($P_m = 64\%$).

C) TRI METHYLAMINE

CARACTERISTIQUES	TmA	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} $
	Théorique	Mesuré
d_{4}^{-5}	0,662	Produit EASTMAN
		Org. Chem.
Solubilité dans l'eau	très grande	en solution
P M	59,11	aqueuse
P E	3,4	

La volatilité a certes diminué, mais la capacité d'absorption en subit les conséquences. La courbe N° 5 jointe, nous montre en effet un rendement moyen relativement modeste : ($P_m = 34,7\%$) obtenu de façon classique maintenant pour les composés de la même famille à encombrement maximum, savoir : un point culminant relativement bas ($P_i = 80\%$) suivi d'une baisse rapide jusqu'à un palier très voisin de zéro (à la 21ème minute environ).

Et, cependant, la triméthylamine est loin d'être saturée puisque le calcul du coefficient expérimental déduit de la courbe d'usure nous donne $R_e = 0,26$ contre un coefficient absolu égal à 0,93. Il est vrai qu'il faut un temps de contact élevé (4 jours) pour l'obtenir et ceci est incompatible avec la mesure en temps limité faite à la colonne.

L'échauffement est nettement moindre (de 20 à 25°)
et par voie de conséquence, la richesse alcaline de la solution
n'est pas affectée. Il est, par contre, vraisemblable qu'une petite
quantité d'amine disparaît en cours d'ébullition, moindre toutefois
qu'avec les amines précédentes.

CONCLUSION PARTIELLE

Série des méthylamines

La superposition des trois courbes d'usure nous conduit à des conclusions générales identiques à celles obtenues dans le cas d'emploi des éthanolamines.

Comme la M E A , la monométhylamine assure une bonne épuration, mais sa saturation partielle une fois atteinte, elle ne réagit pratiquement plus. On relève une moins bonne absorption initiale, un rendement moyen plus faible et un palier final d'ordonnée plus élevée dans le cas de la diméthylamine, comme dans le cas de la diéthanolamine. Enfin, l'épuration est négligeable, la courbe a la même allure que l'on emploie la triéthanolamine ou la triméthylamine.

De même, la diminution de volatilité en cours de dégazage suit l'augmentation du poids moléculaire, avec toutefois, dans la série des méthylamines, un caractère infiniment plus accusé. On doit considérer ainsi que ces amines ne peuvent en aucun cas supporter la régénération et même, que la monométhyl et la diméthyl, sont d'un emploi délicat en cours d'absorption en colonne.

Pour la première fois, enfin, nous avons noté l'apparition d'un composé amine - gaz carbonique, insoluble et indécomposable par la chaleur. Le très faible encombrement stérique de l'amine en est certainement responsable.

Il est enfin curieux de noter l'extrême lenteur de l'absorption absolue; l'encombrement spatial relativement faible des trois composés ne les prédispose donc pas parfaitement à l'absorption du gaz carbonique.

Il faut donc, semble-t-il, en sus du caractère aminé du composé, une certaine disposition moléculaire permettant à la fois une absorption rapide et intéressante et une diminution de la volatilité.

MONO, DI, TRI, ETHYL AMINE

A) MONOETHYLAMINE

CARACTERISTIQUES	MéA	$H_2N C_2 H_5$
	Théorique	Mesuré
d_4^{20}	0,7059	
Solubilité dans l'eau	très grande	Produit PROLABO
P M	45,08	R P
P E	16,6	en solution aqueuse

Le coefficient absolu d'absorption atteignant très rapidement la valeur 1,25, il est permis de penser que malgré les ennuis inhérents à sa volatilité élevée, la monoéthylamine pouvait en colonne, donner des résultats intéressants, surtout dans l'étude de ses dégradations. De fait, ce composé se sature vivement (son rendement instantané maximum atteint 97 % pour la solution au vingtième) et abandonne aussi rapidement les excellents résultats immédiats.

La courbe N° 6 témoigne d'une usure rapide de la solution et le rendement est voisin de zéro à la fin de notre essai. Le rendement moyen n'est cependant pas négligeable, atteignant 46,5 %.

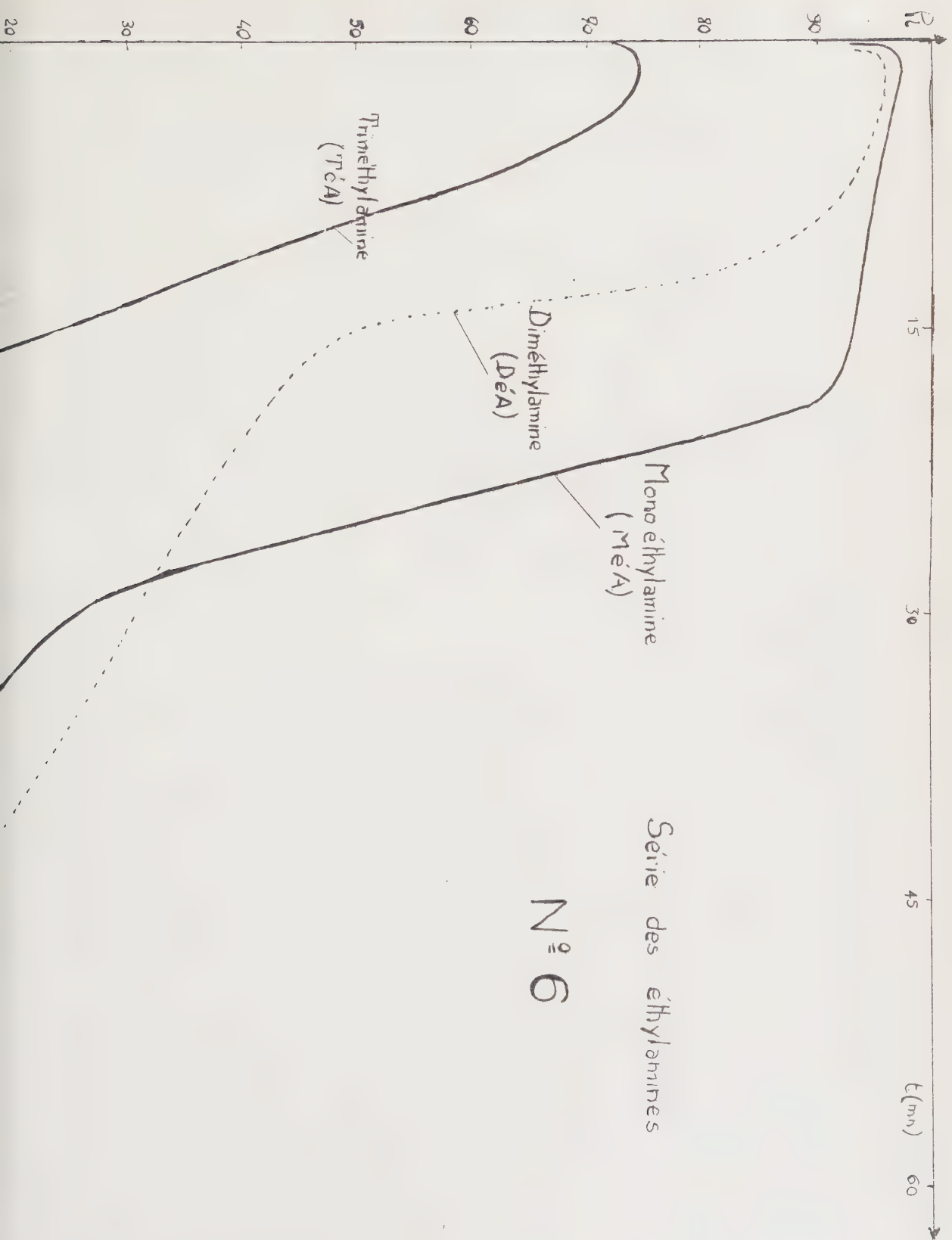
La saturation de l'amine est pourtant loin d'être totale le coefficient expérimental atteignant seulement 0,71. Nous voyons d'ailleurs, à ceci deux raisons principales : la première est l'échauffement net de la solution en cours d'opération, la réaction là aussi étant fonction de la température (lorsque celle-ci s'élève jusqu'à 26°, la capacité d'absorption diminue certainement) de plus, cette exothermicité favorise la perte d'une petite partie de l'amine en solution (le titre alcalin passe de 1,000 N à 0,975 N après passage en colonne).

Cette tendance à la volatilité se retrouve tout naturellement au dégazage, où très rapidement le titre alcalin de la solution décroît jusqu'à 0,830 (N). D'ailleurs, après 4 heures, puis après 8 heures de dégazage, l'épuration n'est pas totale et le dosage par l'acide sulfurique libère assez vite du gaz carbonique combiné irréversiblement. Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'en reparler (voir chapitre : "Rémanent").

La disparition d'une partie seulement de l'amine nous a cependant poussé à tenter un second essai d'absorption avec la solution usée. Comme on pouvait le penser, les résultats sont nettement inférieurs, puisque $\rho_m = 37\%$, avec $\rho_{im} = 63\%$. On retrouve d'ailleurs ici des résultats logiques, légèrement inférieurs (20 %) à ceux de la solution neuve (il faut tenir compte des pertes d'amine par évaporation et combinaison irréversible).

CONCLUSION PARTIELLE

Il s'agit d'un absorbant intéressant, bien supérieur à son homologue de la série des méthylamines.



B) DI ETHYL AMINE

CARACTERISTIQUES	DÉA	$\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \diagup \\ \text{HN} - \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{array}$
	Théorique	Mesuré
d_{4}^{18}	0,7110	0,7105
n_D^{18}	1,3873	Produit PROLABO RP
Solubilité dans l'eau (g/l)	815	en solution aqueuse
P M	73,14	
P E	55,5	55

Il est curieux de relever les résultats fournis par une solution à 5 % de diéthylamine opposée au mélange gazeux standard. On note $P_m = 37,3$; $P_{im} = 91\%$ suivi d'une chute brusque des rendements instantanés, chute adoucie dès la 15ème minute, mais atteignant néanmoins un rendement voisin de zéro à la 50ème minute environ. Il s'agit donc, encore une fois, d'une amine à encombrement stérique supérieur fournissant des résultats totalement différents de son homologue inférieur.

L'échauffement de la solution entraîne une évaporation d'une petite quantité d'amine; d'ailleurs, le titre alcalin en témoin, s'abaissant de 0,625 N à 0,600 N environ, cette perte d'absorbant ne permettant pas d'atteindre le coefficient absolu d'absorption.

La courbe d'usure N° 6 nous donne $Re = 0,82$ contre un coefficient absolu égal à $1,32$. La différence, très sensible, provient donc à la fois du facteur ci-dessus et de la valeur non absolument nulle atteinte à la fin de l'essai. Ceci nous est d'ailleurs confirmé par la lenteur relative de l'absorption en fin de saturation observée au d'ORSAT.

La volatilité de l'amine se retrouve naturellement au dégazage où le titre alcalin passe après 6 heures d'ébullition à reflux à $0,55 N$. Un essai effectué avec la solution régénérée nous confirme à la fois cette perte d'absorbant par évaporation et la combinaison irréversible d'une partie d'amine avec le gaz carbonique, décelée par un dosage à l'acide sulfurique.

CONCLUSION PARTIELLE

Les rendements inférieurs à ceux de la monoéthylamine sont tout à fait dans la ligne générale observée jusqu'à présent.

C) TRI ETHYLAMINE

CARACTERISTIQUES	TéA	$ \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{array} $
d_{4}^{20}	0,7293	0,7287
n_D^{20}	1,4003	1,3996
Solubilité dans l'eau g/l	150	-id-
P M	101,19	101,19
P E	89,5	89

La tri éthylamine n'échappe pas à la règle générale dé-
niant aux composés spatialement encombrés d'une même famille, l'ob-
tention de valeurs intéressantes du rendement. La courbe d'usure
(N° 6) de la solution à 5 % nous mène, en effet, à un rendement
moyen sur la demi heure égal à 30 % seulement, et beaucoup plus
faible sur la durée totale de l'essai, le rendement instantané
étant fort voisin de zéro dès la 24ème minute. De même, l'épuration
n'est jamais momentanément intéressante, le rendement ne dépassant
pas 74 % et abandonnant cette valeur aussitôt, de façon assez
spectaculaire.

La mesure du coefficient absolu d'absorption mettait deux faits en évidence : d'abord une saturation lente à obtenir, qui semble de règle dans la famille, ensuite un coefficient relativement modeste par rapport aux deux composés précédents. Il atteint seulement 0,64 après 4 jours de contact. La courbe d'usure, quant à elle, nous fournit un coefficient expérimental assez voisin : 0,51 , démentant un peu ainsi les résultats obtenus au d'CRSAT.

Si l'amine ne présente donc qu'un intérêt fort modeste en absorption, par contre, bien entendu, sa stabilité à la chaleur est beaucoup plus convaincante que celle des précédents composés. Certes, l'échauffement est à peine inférieur, en cours d'opération (20 à 23,5° , contre 20 à 24,5° pour la diéthylamine) mais le titre alcalin ne varie pas et diminue seulement légèrement après six heures de régénération.

Un essai avec une solution régénérée confirme la bonne stabilité de l'amine, la faible baisse du rendement observée paraissant tenir à la fois de la petite évaporation et d'une formation sensible de produit indécomposable par la chaleur (ρ_m vaut seulement 26,5 % dans ce second cas).

CONCLUSION PARTIELLE

Série des éthylamines

Nous retrouvons dans cette série les résultats d'ensemble déjà relevés dans la série des méthyl et éthanolamines

Le composé ayant le plus petit nombre de groupes substitués fournit à la fois les meilleurs rendements moyens et instantanés. Par contre, sa saturation, rapidement obtenue, est suivie d'une brusque chute de capacité.

L'amine de substitution intermédiaire subit une baisse nette de ses valeurs d'absorption, qui sont de plus, obtenues différemment (chute rapide, puis palier descendant).

Enfin, lorsque l'empêchement stérique est maximum, la baisse de capacité d'épuration est extrêmement nette, le composé étant sans aucun intérêt de ce point de vue.

Naturellement, la volatilité décroît avec le rendement et c'est la triéthylamine qui, en solution régénérée, redonne les meilleurs résultats. Signalons enfin un échauffement équivalent des trois amines en cours d'opération et l'absence de formation visible d'un composé carbonylé insoluble. Nous devons cependant revoir cette question dans un chapitre spécial (voir "rémanent").

E T H Y L E N E D I A M I N E

CARACTERISTIQUES	E D A	$H_2N CH_2 - CH_2 NH_2$
------------------	-------	-------------------------

	Théorique	Mesuré
--	-----------	--------

d ²⁰ ₄	0,8994	0,8990
------------------------------	--------	--------

n ²⁰ _D	1,4530	1,4525
------------------------------	--------	--------

Solubilité dans l'eau	très grande	
-----------------------	-------------	--

P M	60,10	60,10
-----	-------	-------

P E	117	116/117
-----	-----	---------

R. W. SWICK (110) utilisant l'éthylénediamine pour doser le gaz carbonique libéré par des plantes, nous donne à penser que ce composé ne possédait pas de CO₂ rémanent.

Quelques autres auteurs (14, 69, 70) fournissent d'ailleurs quelques resultats d'absorption avec cette amine, mais en fait, aucune étude n'a été réellement tentée sur son pouvoir épurant. Son faible encombrement stérique nous ayant par ailleurs tenté, nous l'avons essayé en colonne à garnissage face au mélange gazeux standard. Les résultats ont dépassé toutes nos espérances, comme on va s'en apercevoir.

SOLUTION à 5 %

Le rendement instantané maximum atteint 98 % , est suivi d'une baisse assez nette mais très progressive, ce qui nous permet d'obtenir un rendement moyen égal à 72 % .

SOLUTION à 10 %

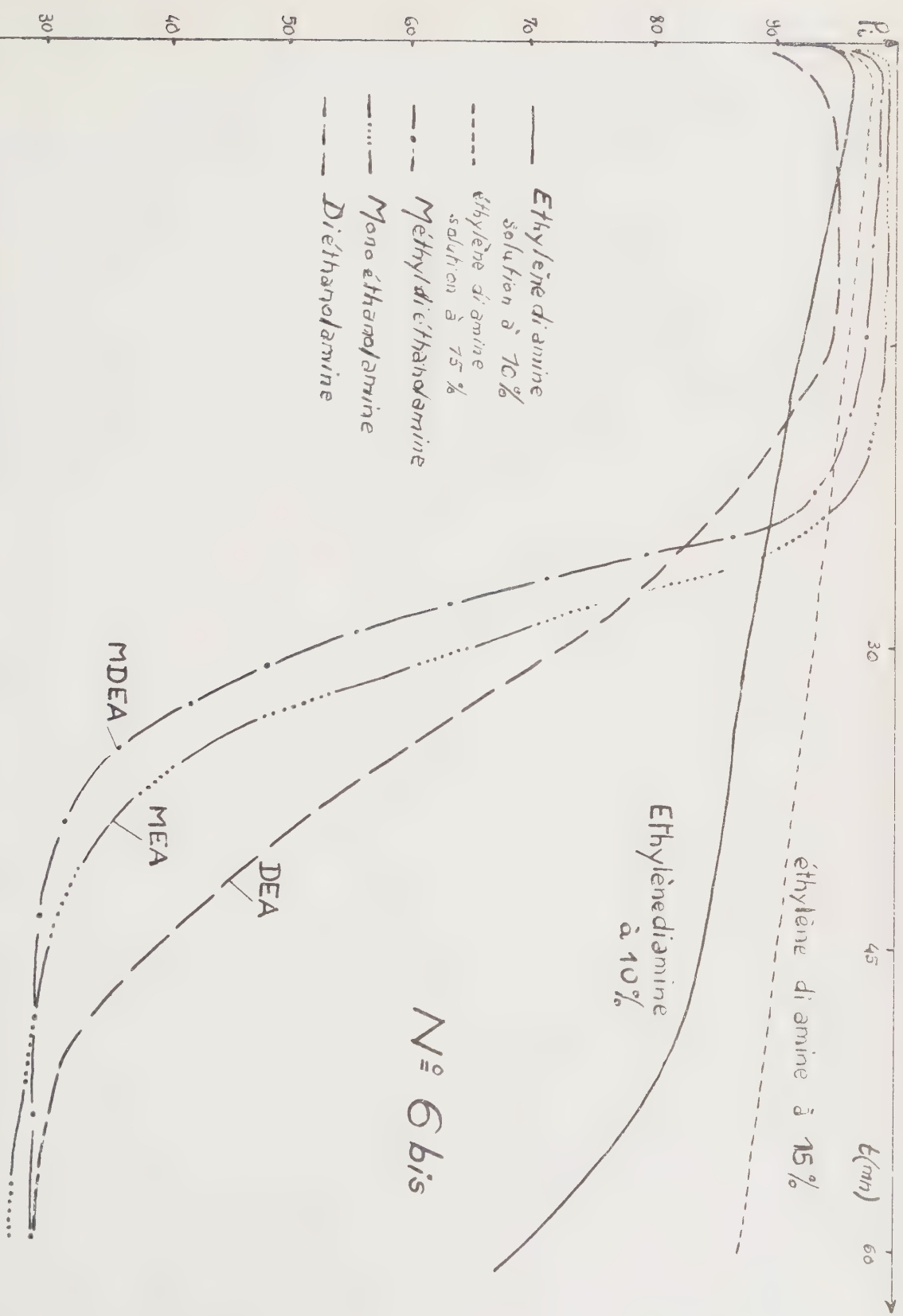
Courbe N° 6bis

Les résultats sont complètement bouleversés puisque le rendement moyen atteint la valeur record de 89,5 % par une remarquable stabilité des rendements instantanés qui passent de 98 à seulement 70 % durant la totalité de l'essai. Il s'agit là d'une " stabilisation " bien supérieure à celle de la diéthanolamine et l'amine est encore fort loin de sa saturation comme en témoignent le ρ_{160} encore fort élevé et le coefficient expérimental d'absorption dont la valeur : 0,75 , est loin de celle du coefficient absolu : 1,06 .

SOLUTION à 15 %

Comme on pouvait s'y attendre, le coefficient d'épuration instantané maximum n'est pas affecté, il se maintient à 98 % , mais la pente de la courbe d'usure devient négligeable :

($\rho_{160} = 95$). Il s'ensuit une valeur très élevée du rendement moyen, la plus élevée jamais obtenue avec des solutions de cette concentration, savoir près de 97 % .



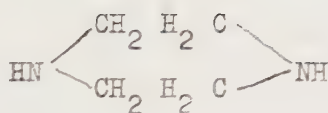
Absorption comparée : éthylènediamine et éthanolamines

CONCLUSION

Les qualités épuratrices de l'éthylénediamine ne sont pas affectées par la désorption. Le titre alcalin reste invariablement fixé à 1,35 N (solution au dixième) prouve de l'absence de pertes de volatilité. D'autre part, les essais avec les solutions " usées " fournissent des résultats identiques à ceux des solutions neuves, et nous lirons par ailleurs (voir " rémanent ") d'autres preuves de l'absence de gaz carbonique rémanent. Enfin, l'échauffement des solutions en cours d'opération est des plus minimes (3° d'écart) et leur viscosité est égale à celle des solutions les plus faibles utilisées (MDEA par exemple).

PIPERAZINE

CARACTERISTIQUES



	Théorique	Mesuré
P M	86,14	86,14
P E	145	145

Solubilité dans l'eau très grande

Les excellents résultats d'ensemble obtenus avec l'éthylènediamine dont la formule est relativement simple, nous ont conduit tout naturellement à l'emploi de la diéthylènediamine ou piperazine dont l'empêchement stérique est, à priori, beaucoup plus considérable. On devait s'attendre à une diminution de rendement, et l'examen de la courbe N° 7 ne fait que confirmer cette hypothèse.

Nous y relevons en effet, un rendement moyen égal à 42 % obtenu par l'intermédiaire d'un rendement instantané maximum atteignant 90,5 % pour l'abandonner presque aussitôt et s'annuler presque à l'issue de notre essai standard de 60 minutes.

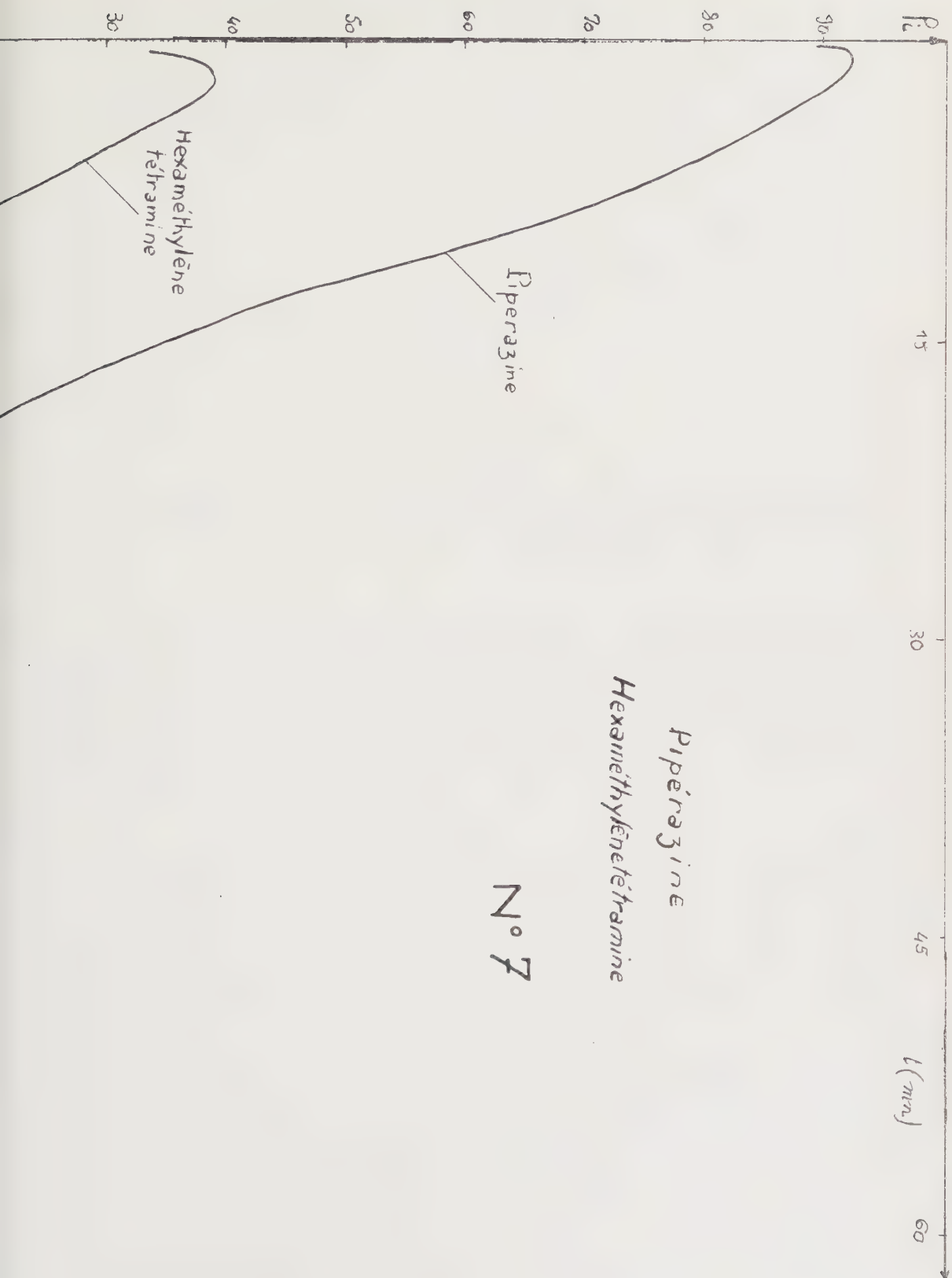
Le coefficient expérimental d'absorption déduit de cette courbe est extrêmement faible, par rapport au coefficient absolu - 0,086 contre 0,39.

Ceci s'explique parfaitement lorsqu'on mesure la durée de contact nécessaire à la saturation absolue de l'amine : elle est, en effet, de l'ordre d'une centaine d'heures. Il est donc probable que la pipérazine ne se sature que très lentement en gaz carbonique et, par conséquent, le faible rendement instantané final obtenu en colonne doit se maintenir encore longtemps avant de s'annuler.

La contrepartie de ces inconvénients se retrouve d'une part, dans la très faible volatilité de l'amine au dégazage (le titre alcalin est pratiquement constant avant et après le bouillissage), et d'autre part, dans l'absence totale de gaz carbonique rémanent même après une épuration assez prolongée (2 heures à 100°). Nous avons d'ailleurs contrôlé chez ce composé la rapidité de désorption : il apparaît dès 90° un fort dégagement de gaz carbonique pendant 5 à 10 minutes, puis le volume gazeux éliminé devient de plus en plus faible et l'on ne décèle pratiquement plus rien (contrôle à l'eau de chaux) après 60 mm. d'ébullition.

En conclusion, la pipérazine ne présente aucun intérêt en absorption totale du gaz carbonique, malgré sa capacité de désorption quasi-instantanée.

On retrouve des résultats parallèles à ceux obtenus avec toutes les molécules à grand encombrement utilisées.



HEXA METHYLENE TETRAMINE

CARACTERISTIQUES	H. M. T. A.	$N_4 (CH_2)_6$
	Théorique	Mesuré
Aspect	solide blanc	-id-
Solubilité dans l'eau g/l	1500	
P K	149,19	149,19
PE/PF	263	262_63 sublimable

Possédant un encombrement spatial nettement plus important que celui des deux amines précédentes, l'hexaméthylène tétramine présente des résultats parfaitement conformes à ce que nous pouvions espérer : faible rendement, saturation très longue, pas de pertes au dégazage notamment.

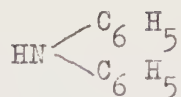
La courbe N° 7 est révélatrice à l'égard des faibles résultats obtenus par une solution à 10 % opposée au mélange gazeux standard. Le rendement instantané ne peut dépasser 39,5 % et s'effondre aussitôt pour tomber presque à zéro, alors que la moitié du temps de base s'est seulement écoulé; cette faible valeur se maintient ($\rho_i = 0,5$ à 1 %) asymptotiquement à l'axe des abscisses jusqu'à la fin de l'essai. Le rendement moyen est naturellement très faible : 6,25 % seulement, donc très nettement inférieur à tout ce que nous avons obtenu jusque là.

De même, la saturation dans l'appareil de d'ORSAT nécessite un temps record (plus d'une semaine) ce qui explique les mauvais résultats obtenus en colonne. On obtient un coefficient absolu égal à 0,15 , et seulement 0,033 à partir des courbes expérimentales.

Par contre, le titre alcalin reste non seulement constant durant l'absorption, mais également durant le dégazage. Enfin, nous ne constatons pas de CO_2 rémanent, mais la libération du gaz paraît moins rapide que pour la pipérazine.

DIPHENYLAMINE

CARACTERISTIQUES



	Théorique	Mesuré
d_{4}^{20}	1,159	1,150
Solubilité dans l'eau g/l	0,3	
P M	169,22	
P E	302	298/304

Bien que sa solubilité dans l'eau soit extrêmement faible, il pouvait être intéressant de comparer les résultats obtenus par ce composé à ceux obtenus à égale dilution par la mono éthanolamine et l'éthylène diamine, par exemple.

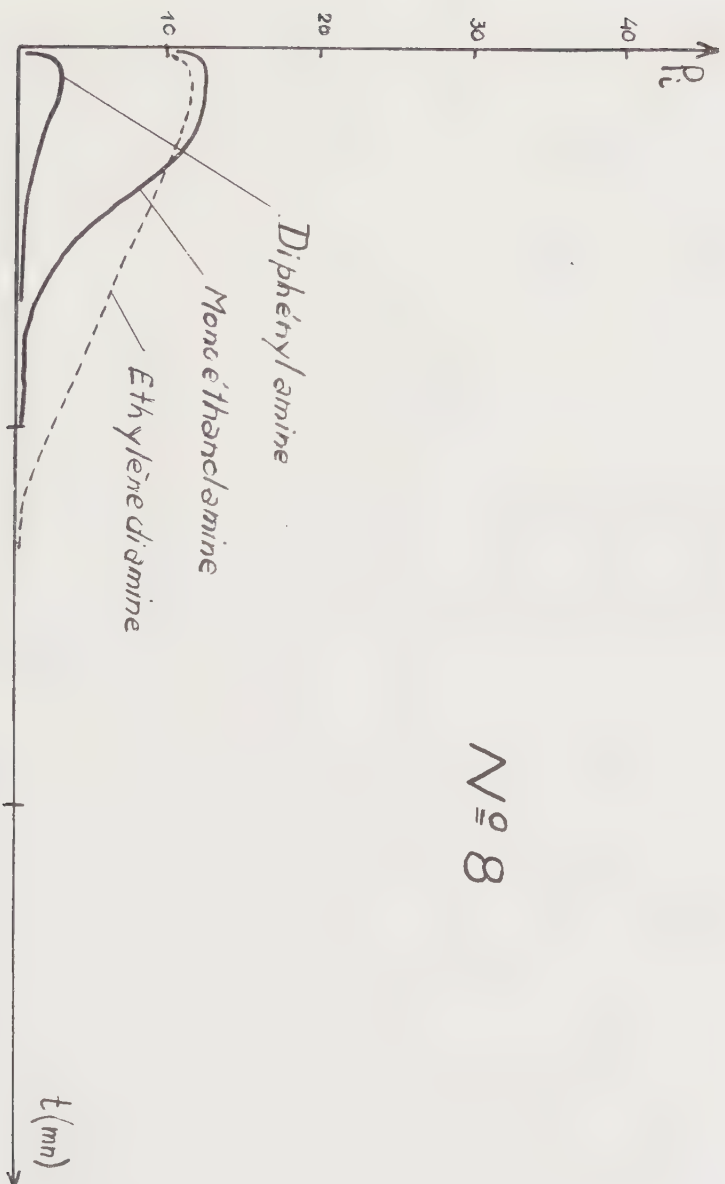
Les essais comparatifs ont été effectués sous contrôle du pourcentage de gaz carbonique au chromatographe en phase gazeuse et repris à 3 reprises avec décalage dans le temps de la première prise d'essai afin de tracer plus finement la courbe dès l'origine des temps.

On lit sur la courbe N° 8 les valeurs respectivement atteintes par ces trois composés. La MEA, comme l'éthylène diamine, absorbent quelque peu le gaz carbonique, alors que l'activité de la diphenylamine est négligeable.

La décomposition par l'acide sulfurique de la solution de diphénylamine ne laisse d'ailleurs aucunement apparaître une libération de gaz carbonique.

Nous pouvons donc en déduire un rendement nul, conséquence d'un volume moléculaire spatial nettement trop élevé.

N^o 8



H Y D R A Z I N E

CARACTERISTIQUES



d_{4}^{20}

1,011

1,010

P M

164,94

164,94

P F

113,5

113

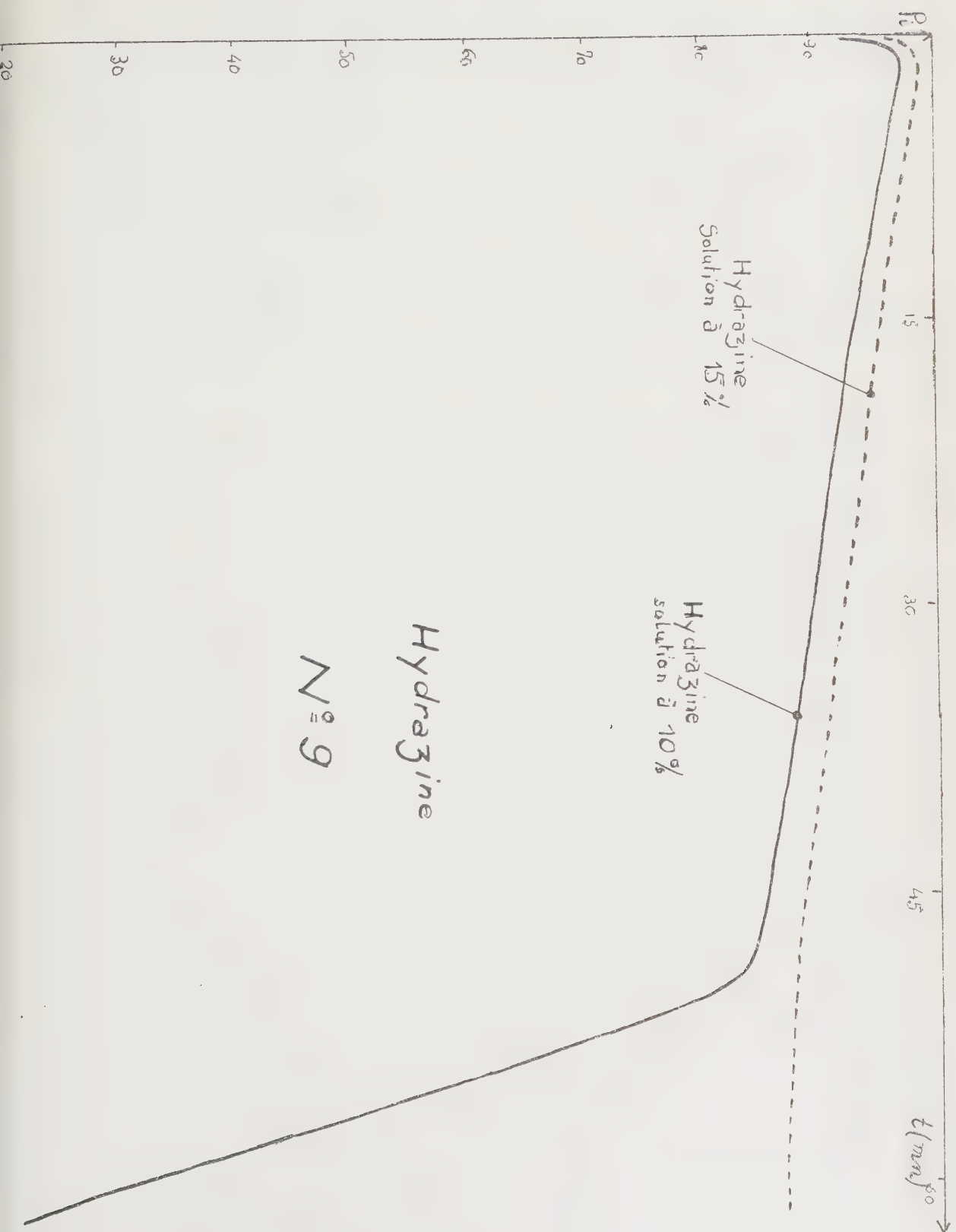
Solubilité dans l'eau

très grande

L'hydrazine est à la fois la plus simple des ammoniacs substitués et n'a qu'un encombrement assez réduit. Aussi nous a-t-il semblé intéressant de mesurer ses capacités d'absorption vis-à-vis du gaz carbonique.

Nous avons commencé les essais par la mesure du coefficient absolu d'absorption, pour constater une absorption extrêmement rapide (les 200 premiers centimètres cubes de gaz étaient absorbés presque instantanément), ce qui laissait bien augurer des expériences en colonne garnie. Nous obtenons $R_A = 0,453$.

De fait, la solution au dixième conduit dans cet appareil à d'excellents résultats, quoique inférieurs à ceux obtenus par l'éthylènediamine. Le rendement moyen atteint 83 % grâce à une pente régulière de la courbe d'usure à l'ordonnée moyenne de 92 % environ (p_i) et à une brusque chute de la valeur instantanée d'absorption à la cinquantième minute de l'essai. (Voir Courbe N° 9)



Naturellement, pour une solution plus riche (15 % d'amine) la baisse de rendement ne se produit pas pendant la durée classique de la mesure (1 h.) mais comme d'habitude, l'ensemble des valeurs des rendements ne sont pas affectées proportionnellement. Le rendement moyen atteint 93 % , grâce à une augmentation du rendement instantané maximum situé alors à 97 % et diminuant ensuite régulièrement sans chuter brusquement.

Le calcul du coefficient expérimental d'absorption à partir de la courbe d'usure de la solution à 10 % , témoigne d'une fort bonne saturation. Nous obtenons en effet $R_e = 0,425$.

L'hydrazine n'est pas très volatile et dans nos conditions expérimentales de dégazage, nous ne constatons pas de pertes. Par contre, cette désorption est assez longue à obtenir complètement (elle nécessite six heures d'ébullition), mais elle ne laisse pas subsister de gaz carbonique rémanent. En cours d'absorption, la température a tendance à s'élever légèrement et passe en colonne de 20 à 24°.

En résumé, l'hydrazine peut être considérée comme un bon épurant du gaz carbonique, ses qualités n'apparaissant pleinement toutefois qu'à une certaine concentration.

INTRODUCTION

Les essais en colonne d'absorption d'un certain nombre d'amines mettent en évidence le fait curieux suivant : une solution provenant du dégazage fournit une courbe d'absorption toute entière située au-dessous de la courbe obtenue par l'utilisation de la même solution fraîchement préparée. De ce fait, toutes les valeurs des rendements (moyen et instantané) sont nettement inférieures lors de l'emploi d'une solution saturée puis dégazée. Un essai ultérieurement accompli avec la même amine dégazée pour la deuxième fois, ne montre plus le même écart et en général, la courbe obtenue est pratiquement superposable à celle provenant d'une première ébullition.

De la même façon, la mesure du coefficient absolu d'absorption sur mercure effectué sur une solution vierge, donne des résultats supérieurs à celle faite sur la solution provenant d'un premier dégazage. Ce coefficient subit une baisse identique à celle relevée sur les courbes d'épuration.

Plusieurs hypothèses sont alors à envisager pour expliquer ce phénomène.

a) DEGAZAGE INCOMPLET

Il est évident que dans ces conditions, un certain nombre de molécules d'amine ne participant plus, ou partiellement seulement, à l'absorption, l'on doit noter une baisse du rendement.

Si les données de la littérature (7. 13. 37. 41. 43. 61. 65. 82. 97. 109. 118.) concordent à peu près sur la température au sein du régénérateur - soit, en pratique, celle de l'ébullition sous pression atmosphérique - la durée totale d'épuration est connue avec beaucoup moins de précision. Cependant les vitesses de circulation dans les colonnes industrielles nous permettent d'avancer un temps de régénération relativement faible (de l'ordre de quinze minutes par litre de solution pulvérisée) et malgré tout suffisant. Il est vrai qu'il est difficile de connaître la concentration en anhydride carbonique dans l'amine entrant et sortant du bouilleur et par là, de juger la nécessité plus ou moins grande d'un long effet régénérateur.

Nous avons donc essayé de contrôler le dégazage de nos solutions en reliant l'évacuation de notre bouilleur à l'appareil de chromatographie. Certes, celui-ci ne nous fournira pas le volume total de CO_2 libéré, mais nous indiquera avec assez de précision, le moment où l'on n'en constate plus le départ.

Nous avons ainsi constaté, dans la plupart des cas, un très violent dégagement de gaz carbonique, dès que la température de la solution atteint $90 - 95^\circ$, se poursuivant pendant des temps variables, allant de quinze à trente minutes en se calmant peu à peu. Nous atteignons dans la demi-heure suivante le seuil de sensibilité inférieure de notre appareil, indice du départ total de l'anhydride carbonique. C'est dire qu'en une ou deux heures, le dégazage apparaît comme terminé (sauf exception : voir hydrazine p 72)

Nous n'avons pas hésité néanmoins à atteindre des durées de 6 à même 12 heures, l'expérience ultérieure ne nous accordant, malgré cet excès de durée de l'ébullition, que des courbes superposables à celles provenant d'un dégazage moins poussé.

La régénération incomplète n'est donc par une raison suffisante et valable pour expliquer de tels écarts.

b) PERTES d'AMINES à l'EBULLITION

Si nous mettons à part les cas spéciaux d'amines très volatiles, nous constatons certes, par le dosage, des pertes d'amines variables suivant le composé étudié. Mais, d'une part les molécules d'amine perdues ne suffisent pas à expliquer la totalité de la défaillance vis-à-vis du gaz carbonique et d'autre part, si l'on compense intégralement cette perte en absorbant, on obtient une courbe également située au-dessous de la courbe " amine - vierge ".

c) CO_2 redissous

Le gaz carbonique libéré ne se redissoudrait-il pas dans l'amine froide du réfrigérant lors de l'arrêt de la régénération ? Cette hypothèse serait séduisante si le dégazage était stoppé à son début, c'est-à-dire au moment où la concentration en CO_2 est encore élevée dans le tube de sortie; nous avons vu qu'il n'en était rien. D'ailleurs pour tenter d'écarter cette hypothèse, nous avons dégazé quelques solutions sous atmosphère d'azote pur et n'avons retrouvé aucune différence dans les courbes d'usure ultérieures.

d) L ' EAU

La solution à 10 % de monoéthanolamine, par exemple, contient 2700 cm^3 d'eau distillée. A 20° , la solubilité du gaz carbonique est de 0,878 volume par volume d'eau (25. 26. 60. 115.) soit ici :

$$2,7 \times 0,878 = 2,35 \text{ litres de } \text{CO}_2$$

Or la différence relevée sur les courbes d'absorption est de l'ordre de 7 litres, soit un écart minimum inexplicable de près de 5 litres. D'autre part, l'anhydride carbonique s'échappe de l'eau à l'ébullition (60. 62.) comme nous l'avons vérifié par des mesures à l'appareil de SCHROEDTER.

Aucune des hypothèses ci-dessus examinées ne résiste donc complètement à l'examen. Il nous faut d'ailleurs signaler deux faits supplémentaires, particulièrement curieux et dont nous n'avons pratiquement pas trouvé trace dans la littérature (74).

Tout d'abord, la neutralisation par un acide d'une solution aminée provenant d'un dégazage, libéré, à un certain moment, proche du point d'équivalence, une certaine quantité d'un gaz qui, soumis à l'analyse, se révèle être de l'anhydride carbonique. Or, il faut bien que ce gaz provienne de quelque endroit.

Enfin, si nous traçons les courbes de neutralisation (nombre de cm^3 d'acide en fonction du pH) d'une solution vierge, puis d'une solution régénérée, nous constatons :

a) une baisse des valeurs du pH initial se poursuivant assez longtemps sur la courbe correspondant à l'amine régénérée, suggérant une légère diminution de l'alcalinité de cette solution.

b) un peu avant le point de neutralité, la courbe " régénérée " coupe l'autre et l'on arrive à cette conclusion inattendue : il faut légèrement plus d'acide pour neutraliser une solution régénérée (pourtant un peu moins alcaline; point "a") qu' une solution vierge.

La seule hypothèse satisfaisante est celle de la formation d'un produit réactionnel, entre l'amine et le gaz carbonique, indécomposable par la chaleur (formation irréversible), moins alcalin que l'amine et détruit par un acide avec libération de gaz carbonique (cette destruction nécessitant un certain volume d'acide à ajouter à la neutralisation propre).

Considérons, dans cet ordre d'idées, les amines dont la valeur du " gaz carbonique rémanent " est importante et nécessite quelques explications.

MONOETHANOLAMINE

Les courbes suivantes (N° 10) montrent l'important écart relevé entre l'usure d'une solution neuve à 10 % de monoéthanolamine et de la même solution régénérée. 7 litres de gaz carbonique supplémentaires sont épurés par l'amine vierge et tous les paramètres (rendement instantané et moyen) subissent une baisse importante.

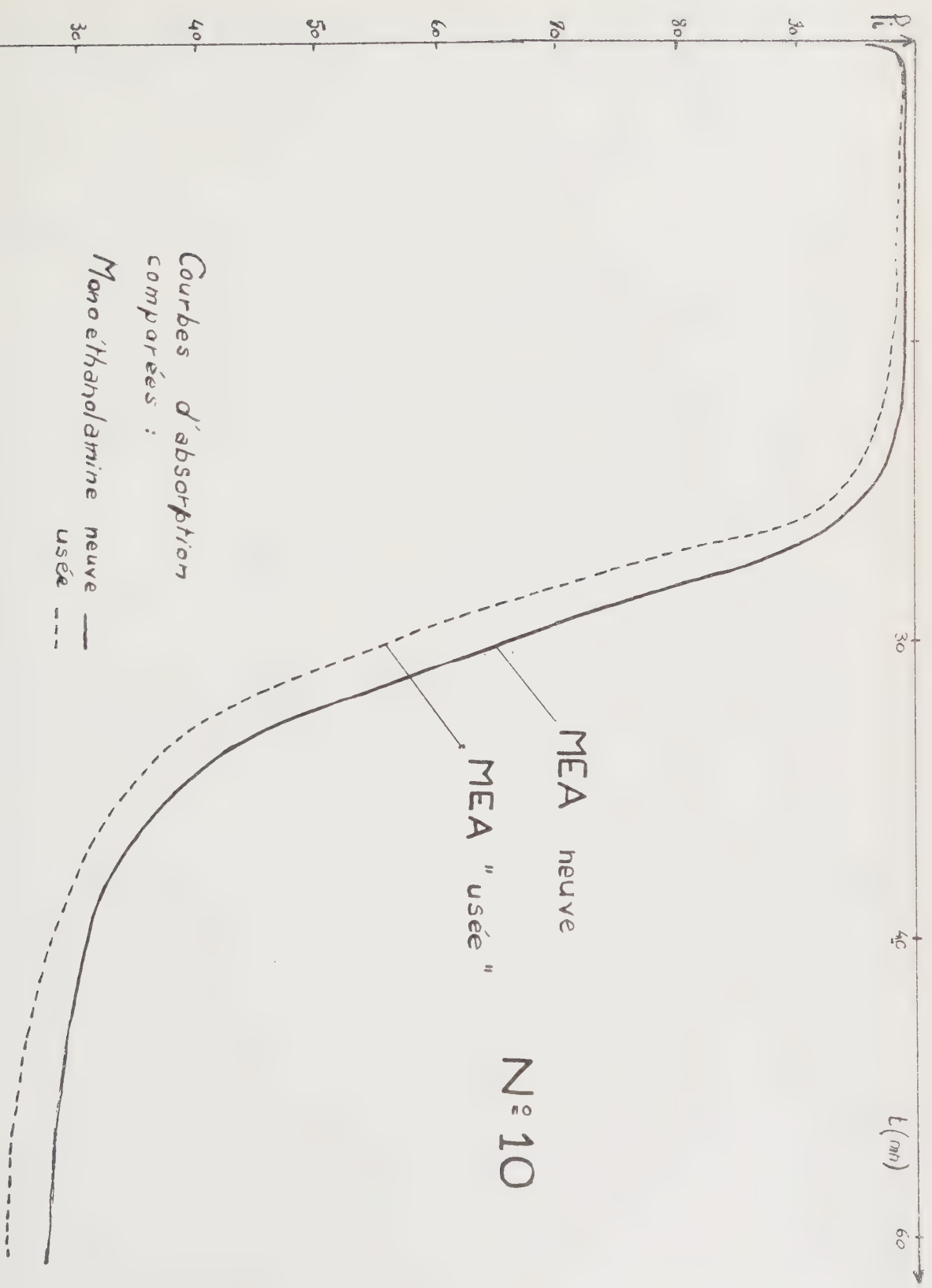
Nous pouvons en déduire le coefficient d'absorption rémanente R_R ou " rémanent " ; il est, ici, sensiblement égal à 0,06 molécule de CO_2 par molécule d'amine. Ceci nous sert à caractériser plus complètement ce composé, car il est évident que la monoéthanolamine ne saurait dépasser en utilisation son coefficient absolu (0,50) ni descendre au-dessous de son rémanent.

Ouvrons ici une parenthèse.

Le coefficient d'absorption est défini comme le rapport du nombre de molécule de gaz absorbé (N_y) au nombre de molécule d'amine employée (M) soit $R = N_y / M$

Or si V_2 est le volume total de gaz carbonique absorbé, G le volume total de gaz envoyé, et y_M le pourcentage moyen de gaz carbonique absorbé, on peut écrire :

$$N_y = \frac{V_2}{22,4} = \frac{G y_M}{22,4}$$



Courbes d'absorption
comparées :

Monoéthanolamine neuve —
usée - - -

MEA neuve
MEA "usée"

N° 10

D'autre part, si L_A est le volume d'amine utilisé, d_A la densité de l'amine, et P son poids moléculaire, on a :

$$M = \frac{L_A \cdot d_A}{P}$$

soit en définitive :

$$R = \frac{P G y_M}{22,4 L_A d_A}$$

Dans cette équation, pour une amine donnée; P , G , d_A sont des constantes. Si on écrit $\frac{P G}{22,4 d_A} = K$

on a : $R = K \frac{y_M}{L_A} \quad (I)$

c'est-à-dire une équation nous donnant l'expression du coefficient d'absorption en fonction du pourcentage de CO_2 à absorber et du volume d'amine employé.

Or R peut être connu : sa limite supérieure est celle définie par une mesure sur d'ORSAT à mercure, sa limite inférieure est égale au rémanent. Quant à y_M , quand on désire une bonne épuration, il doit être évidemment égal au pourcentage de gaz carbonique envoyé. Nous pouvons en déduire la quantité d'amine théoriquement nécessaire pour épurer complètement un gaz en tenant compte du chiffre de saturation possible de l'amine.

Remarquons toutefois : la courbe d'usure d'une amine nous permet de calculer un pourcentage moyen d'absorption certes, mais nous avons vu que ce paramètre, très élevé en début de saturation, décroît ensuite dans de grandes proportions.

Il est donc évident qu'il nous faut corriger les indications de l'équation (I) par l'examen de la courbe d'usure.

Comme on peut représenter l'équation $R = f(y_M, L_A)$ par un abaque en N d'emploi facile, nous avons tracé de tels graphiques pour la série des éthanol et l'éthylène di amine (graphes Nos 11 et 12).

Ainsi, compte tenu de la performance moyenne du garnissage (voir chapitre H.T.U.), nous pouvons à l'aide de l'abaque en N et de la courbe d'usure, déterminer le volume d'amine à employer pour obtenir une épuration donnée.

REMARQUES

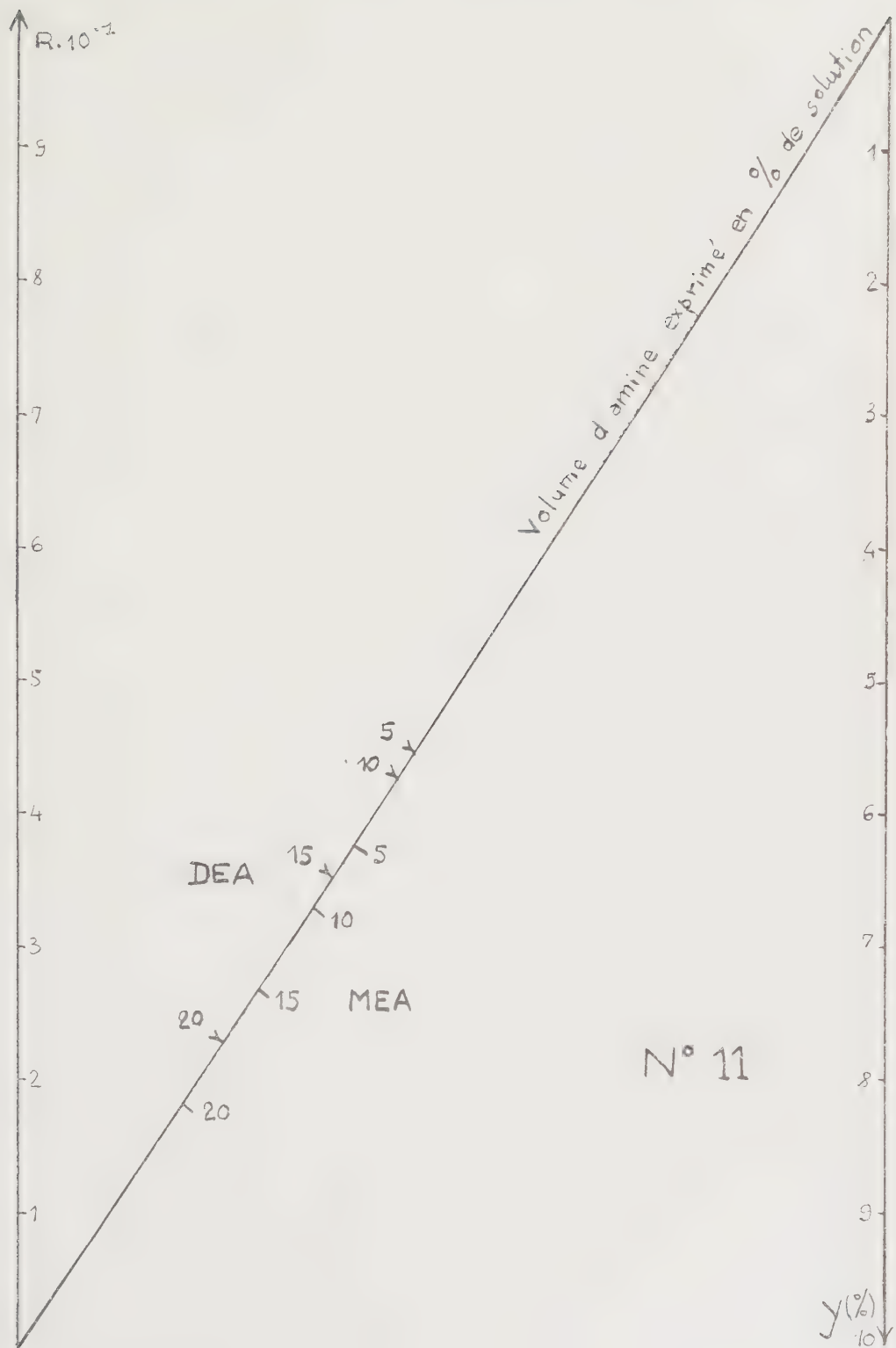
Nous avons, bien entendu, vérifié chaque abaque par quelques essais non signalés jusqu'ici. Les résultats sont vérifiés avec une erreur moyenne de $\pm 5\%$ sur la valeur de R , soit une approximation acceptable vue la précision des courbes ayant servi aux calculs.

Revenons à l'étude du " rémanent de la monoéthanolamine " pour observer les courbes de neutralisation (N° 13).

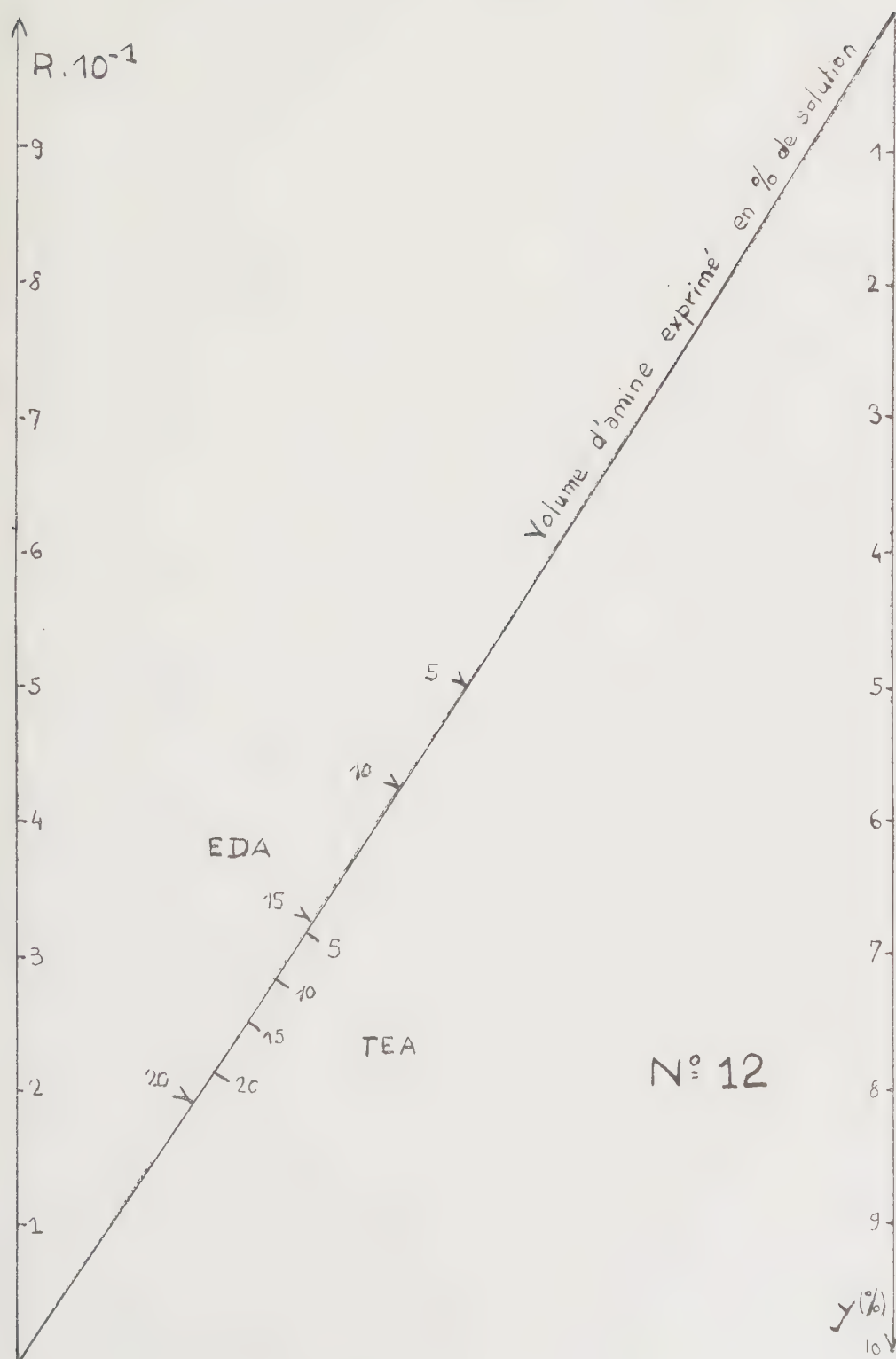
1°/ COURBE N° 13/1 - NEUTRALISATION DE L'AMINE VIERGE

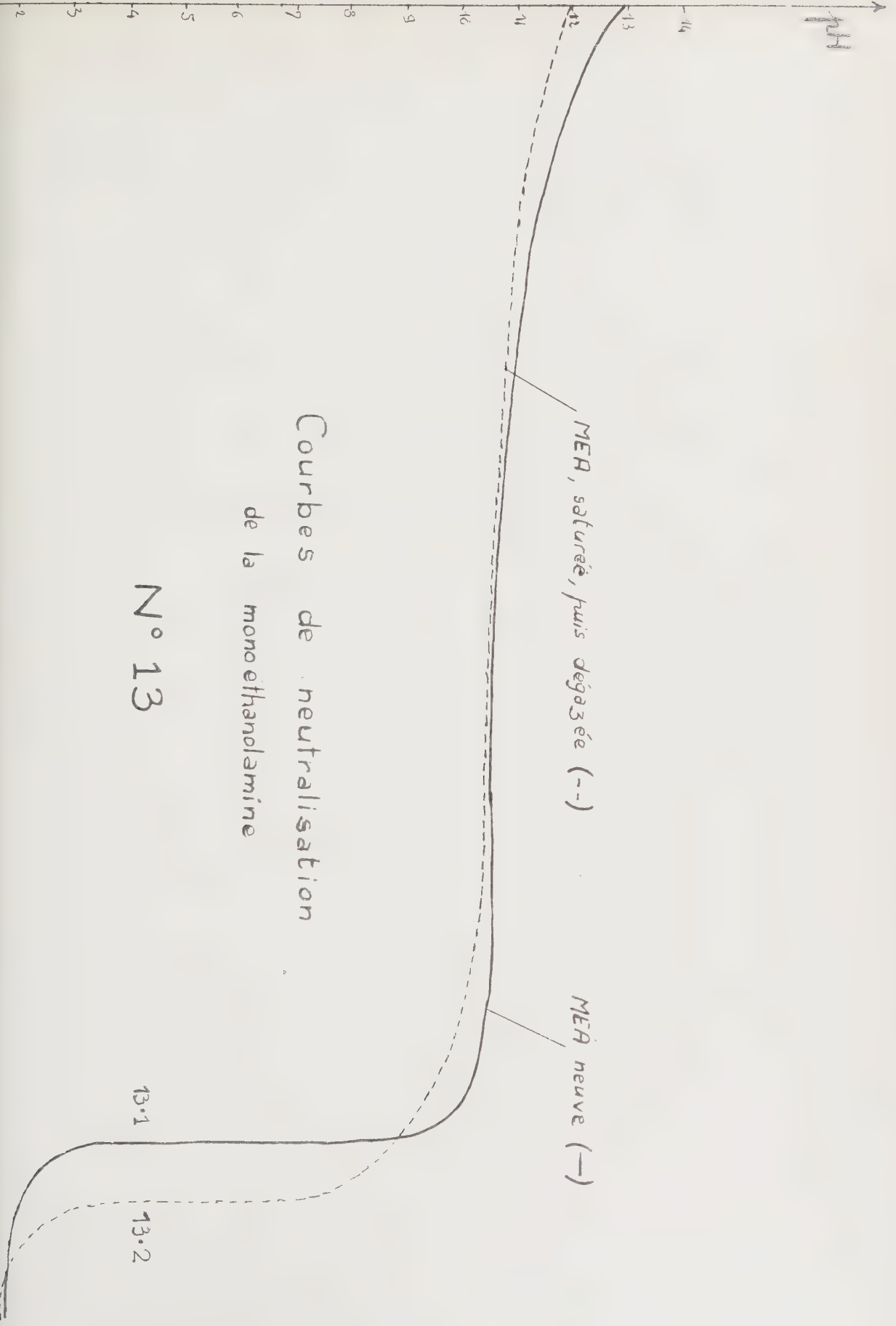
De cette courbe déduisons la valeur du p_k de l'amine pour comparaison avec les résultats de la littérature.

Abaque en N : Mono Di éthanolamine



Abaque en N : Triéthylamine
Éthylène diamine





Courbes de neutralisation
de la monoethanolamine

N° 13

La concentration de l'acide employé étant $C_1 = 0,825$ (2N), il faut $20,6 \text{ cm}^3$ d'acide de concentration $C_1 = 0,825$ (2N) pour neutraliser 20 cm^3 d'amine de concentration C_0

$$C_0 = 2 C_1 \times \frac{20,6}{20} = 1,698 \quad (I)$$

Si nous désignons par M la formule $\text{NH}_2 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{OH}$

et par MH^+ la formule $\text{NH}_3 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{OH}$

nous avons, en désignant par A les activités,

$$\frac{A_{(M)} \cdot A_{(H^+)}}{A_{(MH^+)}} = K$$

$$\text{or } A_{(M)} \neq (M) \quad A_{(H^+)} = (H^+) \quad \text{et} \quad A_{(MH^+)} = \gamma_{MH^+} \cdot (MH^+)$$

où γ est le coefficient d'activité

$$\text{soit : } \frac{(M) \cdot (H^+)}{(MH^+)} = K \gamma_{(MH^+)} = K'$$

$$\text{Calculons } K' \text{ par } \log K' = \log K + \log \gamma_{(MH^+)}$$

$$\text{ou } pK' = pK - \log \gamma_{(MH^+)}$$

Les fortes concentrations nous amènent à poser, μ étant la force ionique :

$$\log \gamma_{(MH^+)} = \frac{-0,51 \sqrt{\mu}}{1 + A \sqrt{\mu}} \quad \text{II}$$

avec $A = 0,33 a$ ou $a = \text{rayon ionique} = 3$ ici (119)

Soit $A \neq 1$

$$\text{et } \log \gamma_{(MH^+)} = \frac{-0,51 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\text{où } \mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{III})$$

Nous avons ici deux ions importants MH^+ où $Z_1 = 1$

SO_4^{--} $Z_2 = 2$

Or, si à 20 cm³ d'amine (M) nous ajoutons V cm³ d'acide sulfurique de concentration C_1 , la concentration en ions SO_4^{--} désignée par (A^{--}) sera

$$(A^{--}) = \frac{V}{V + 20} \cdot C_1$$

Si C désigne la concentration en ions (MH^+) nous avons en reportant en (III)

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V C_1}{V + 20} \right)^2 + C \right] \quad (\text{IV})$$

Au début du dosage $V = 0$ soit $\mu = 0$

Comme nous avons seulement de la monoéthanolamine pure

$$\frac{(M) (H^+)}{(MH^+)} = K' = K$$

$$\text{et } (MH^+) = \frac{K_o}{H^+} \quad \text{soit} \quad \frac{(M) (H^+)^2}{K_o} = K$$

$$(H^+)^2 = \frac{K_o K}{(M)} \quad \text{or } (M) \text{ est assimilable à } C_o$$

$$\text{soit} \quad (H^+)^2 = \frac{K_o K}{C_o}$$

$$\text{ou } pH = \frac{pK + pK_o}{2} + \log \frac{C_o}{2}$$

Comme nous lisons :

$$pH = 11,92 \quad \text{et que} \quad pK_o = 14 \quad \text{et} \quad \log C_o = 0,23$$

nous en déduisons :

$$pK = 9,61$$

La littérature consultée nous donne en moyenne

$pK = 9,67$ (15. 16. 24. 58.) soit, ici, une concordance excellente.

NEUTRALISATION

Si nous désignons par U la concentration totale en mono éthanol amine

$$U = (M) + (MH^+)$$

et d'autre part

$$U = \frac{20 \text{ Co}}{V + 20}$$

Comme on a

$$\frac{(M) (H^+)}{(MH^+)} = K'$$

nous en déduisons

$$U = (MH^+) \left[1 + \frac{K'}{(H^+)} \right]$$

et par là

$$(MH^+) = \frac{U}{1 + K'/(H^+)}$$

or

$$(A^{--}) = \frac{V C_1}{V + 20}$$

soit, en négligeant (H^+) et (OH^-) de la relation



$$\frac{20 \text{ Co}}{20 + V} \cdot \frac{1}{1 + K'/(H^+)} = \frac{2 V C_1}{V + 20}$$

$$1 + \frac{K'}{(H^+)} = \frac{20 \text{ Co}}{2 V C_1}$$

On déduit $\frac{20 C_0}{2 C_1} = 20,6 \text{ de } (I)$

d'où $1 + \frac{K'}{(H^+)} = \frac{20,6}{V}$

Si nous posons $x = \frac{V}{20,6}$

$$1 + \frac{K'}{(H^+)} = \frac{1}{x}$$

soit :

$$\frac{K'}{(H^+)} = \frac{1-x}{x} \text{ et } (H^+) = \frac{K' x}{1-x}$$

d'où $pH = pK' + \log \frac{1-x}{x}$

et comme $pK' = pK - \log \gamma (MH^+)$

nous obtenons finalement :

$$pH = pK - \log \gamma (MH^+) + \log \frac{1-x}{x} \quad (V)$$

Dans l'expression (IV) $C = (MH^+) = \frac{2 V C_1}{V + 20}$

soit, en remplaçant la valeur de μ

$$\mu = \frac{3 V C_1}{V + 20} = 2,475 \frac{V}{V + 20}$$

Si nous vérifions à $x = \frac{1}{2}$ soit $V = 10,3$, nous obtenons :

$$\sqrt{u} = \sqrt{\frac{2,475 \cdot 10,3}{30,3}} = 0,91 \quad \text{et} \quad \log f = 0,24$$

soit en reportant en (V) $\text{pH} = 9,84$

contre 9,90 expérimentalement.

Pour $x = 1/4$ on obtient $\text{pH} = 10,29$ au lieu de 10,35 soit, compte tenu de la précision de nos mesures, un ensemble de résultats satisfaisants.

La constance du p^L n'est d'ailleurs pas moins bonne
comme l'indique le tableau ci-dessous :

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
V	2,06	4,12	6,18	8,24	10,3	12,36	14,42	16,48	18,54
μ	0,23	0,423	0,585	0,720	0,840	0,945	1,03	1,12	1,195
$\sqrt{\mu}$	0,48	0,65	0,765	0,850	0,91	0,97	1,015	1,06	1,09
$-\log \gamma$	0,17	0,2	0,22	0,235	0,245	0,252	0,26	0,27	0,28
$\log \frac{1-x}{x}$	0,95	0,6	0,37	0,17	0	-0,17	-0,37	-0,6	-0,95
pH	10,82	10,55	10,28	10,1	9,94	9,75	9,60	9,38	9,04
pK	9,70	9,75	9,69	9,70	9,68	9,68	9,71	9,71	9,71

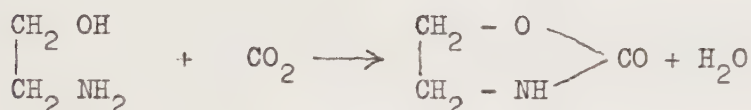
soit $\underline{\underline{pK = 9,70 \pm 0,01}}$

La littérature (15. 16. 22. 24. 58.) donne 9,67 en moyenne.

2°/ COURBE N° 13/2 - NEUTRALISATION DE L'AMINE RÉGÉNÉRÉE

La courbe est, comme on le voit, située au-dessous de la courbe N° 13/1 jusqu'à l'approche du point d'équivalence. Elles se coupent au moment où commence le départ du gaz carbonique, puis nous notons un excès d'acide consommé se chiffrant dans le cas présent à 1 cm^3 .

Résumons brièvement les hypothèses de la littérature. Selon POLDERMANN puis WONDER (102. 103. 120.), la monoéthanolamine est dégradée partiellement et transformée en oxazolidone 2, selon le schéma :



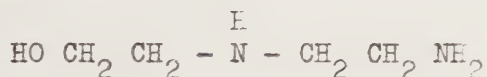
oxo2 (cyclo azoxa 1 - 3 tricarbane)

Il est très probable que, dans ce composé, si le doublet libre de l'azote confère un rôle d'attraction des protons, cette action se trouve fortement diminuée par l'effet mésomère de la double liaison carbone, oxygène ($\text{>C} = \text{O}$) - Celle-ci résonant entre deux formes extrêmes $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^+ \\ | \\ \text{O}^- \end{array} \right]$ attire partiellement le

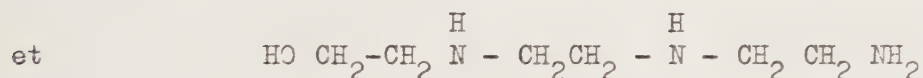
doublet libre de l'azote (grâce à la charge positive fixée sur le carbone). De ce fait, l'azote serait moins nucléophile, cela entraînant une baisse du pK et du pH , expliquant la différence entre les pH initiaux de l'amine vierge et régénérée.

Néanmoins, la très faible basicité de ce produit ne saurait expliquer l'excès de consommation d'acide, non plus que celle d'un autre composé 1- (2 hydroxyéthyl) imidazolidone - 2 démontré non basique (11. 35. 38. 68. 99.).

Il est donc beaucoup plus vraisemblable que les produits de dégradation sont plus complexes et tendent à la formation de composés du type :



hydroxy éthyl amino 5 amino 1 aza 3 tétracarbane



N - (2 hydroxyéthyl) diéthylène triamine .

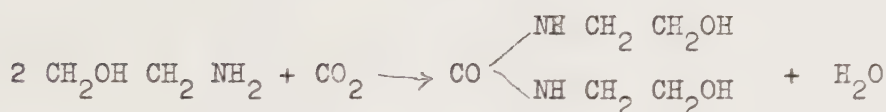
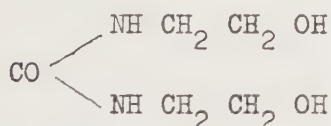
polyamines liquides à point d'ébullition assez élevé (127° C. sous 10 mm. et 114° C. sous 0,2 mmHg), et possédant un caractère basique (66. 105.). On notera ici que l'analyse de l'azote par la méthode de VAN SLYKE nous fait confondre ces deux produits avec la mono éthanolamine, puisque tous deux possèdent des azotes primaires.

Nous préférons cependant, quant à nous, l'hypothèse des urées substituées, éventuellement polymérisées, car on sait que de tels composés ne contenant pas de groupement NH_2 , donnent, par action d'un acide, des amines et du gaz carbonique, ce qui expliquerait le dégagement constaté lors de nos propres neutralisations.

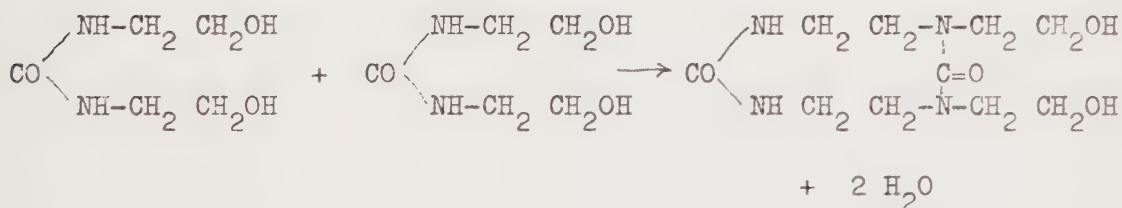
Il est regrettable que ces corps aient été fort peu étudiés. Les seuls essais de caractérisation connus (100. 101. 114) portent sur des résidus de régénérateurs industriels en service durant plusieurs mois. C'est dire que leur isolement en laboratoire par une méthode analogue exigerait des années à partir d'un équipement en continu d'absorption - régénération.

Pourtant, leur isolement permettrait d'étudier le spectre Infra Rouge après pastillage en K Br . La présence d'une raie, située selon BELLAMY et RANDALL à 1660 cm^{-1} , caractéristique du groupement carbonyle d'une urée substituée, pourrait alors être vérifiée utilement.

La forme la plus simple à envisager est celle d'une diéthylolurée

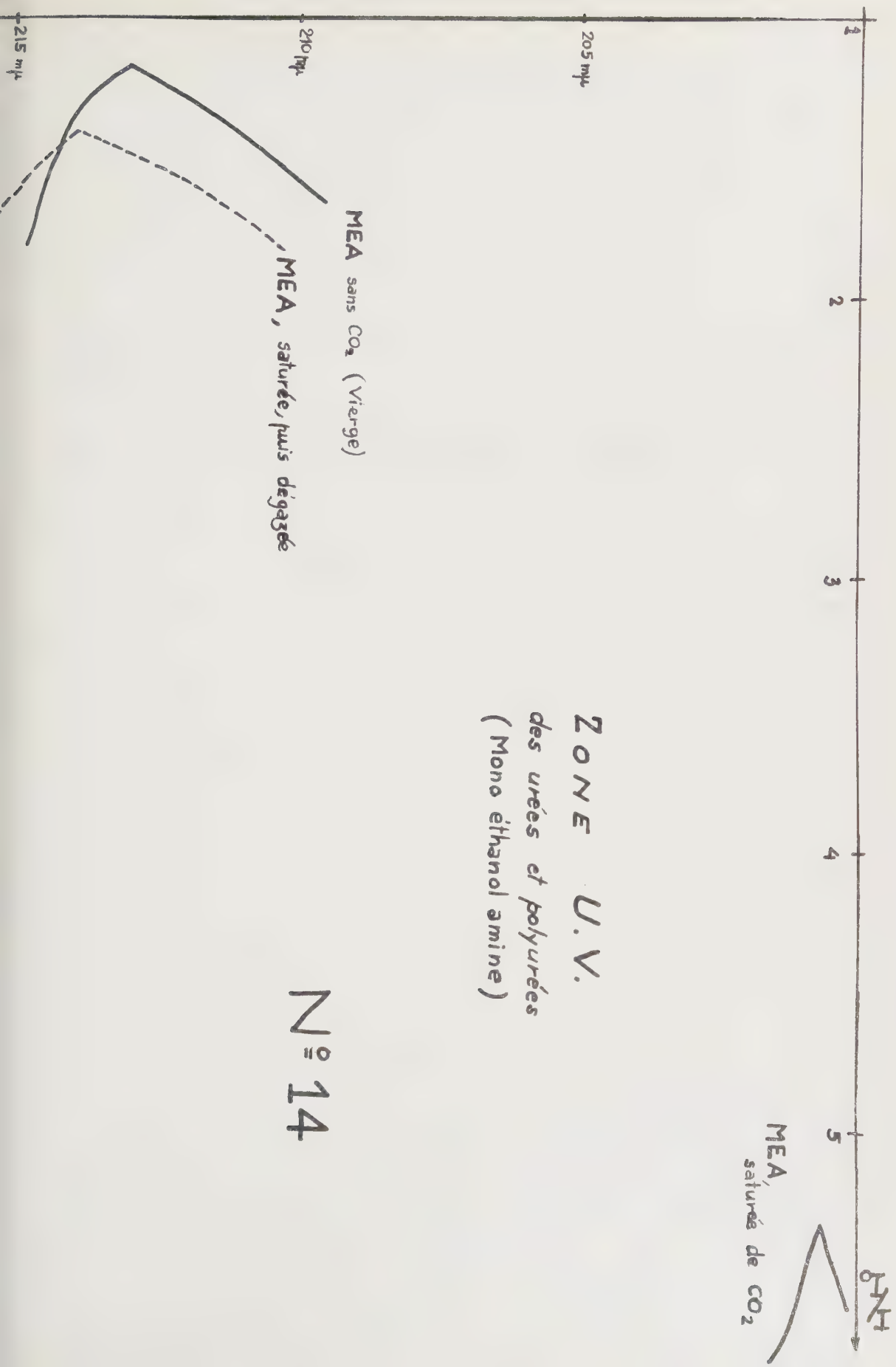


Mais il n'est pas interdit de penser à une polymérisation de ce produit réactionnel primaire, et notamment à une dimérisation avec déshydratation fournissant une diéthylène diéthylolurée.

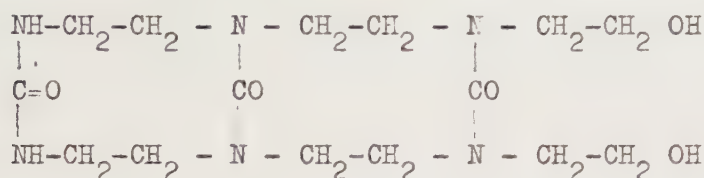


L'analyse élémentaire calculée de ce composé se rapproche d'ailleurs de celle obtenue expérimentalement (27)

	Théorique	Expérimental
C %	46,14	46,45
H %	7,69	8,41
N %	21,53	22,30

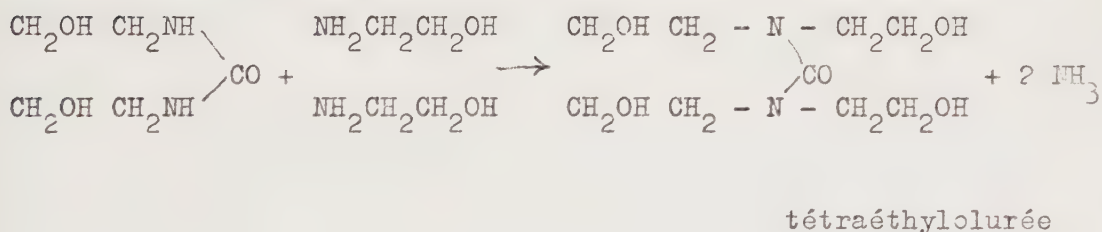
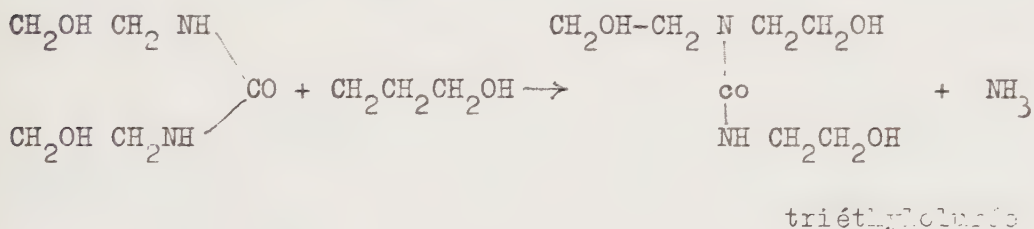


La polymérisation peut naturellement se poursuivre, donnant par exemple une polyéthylène diéthylolurée (ici : tri)



(diéthyl 8.6 diol $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ dioxo 2-7 cyclotétraza 1.3.6.8. hexacarbane.)

Enfin, il est également possible d'imaginer une réaction entre les urées substituées et l'amine elle-même, par exemple



expliquant la légère odeur ammoniacale observée lors de la distillation des solutions.

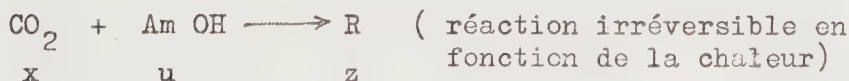
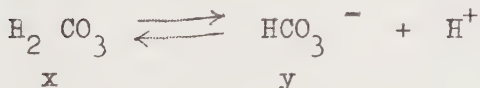
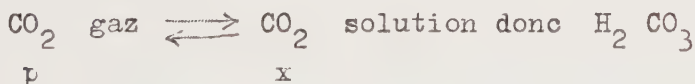
La très faible proportion de ces corps dans nos solutions ne nous a pas permis leur identification par voie spectrographique U.V. Nous sommes, en effet, obligés d'opérer avec des solutions extrêmement diluées (de 0,2 à 0,5 %) ce qui raréfie encore la probabilité d'une présence suffisamment importante pour l'obtention d'un spectre intéressant.

Dans le cas de la monoéthanolamine pure, nous constatons un maximum d'absorption à $214 \text{ m}\mu$, très nettement déplacé ($189,5 \text{ m}\mu$) lorsque l'amine est saturée de gaz carbonique, puis se trouvant à $215 \text{ m}\mu$ avec une intensité légèrement moindre dans le cas de la solution régénérée (voir figure N° 14).

Il nous paraît hasardeux de conclure sur ces seules données, d'autant que la littérature est avare de renseignements précis sur les spectres des urées substituées.

Cependant la formation d'un composé irréductible par la chaleur est très probable, ainsi que l'indique le calcul suivant, effectué en tenant compte uniquement d'une réaction d'absorption chimique.

Si nous symbolisons une amine par Am OH et le composé irréductible par R , nous pouvons écrire les équilibres suivants : (les lettres minuscules symbolisent les concentrations moléculaires ou ioniques)



car $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + \text{H}^+$ est négligeable.

Si d'autre part, "a" représente le gaz carbonique total et "b" l'amine totale en solution, on peut écrire :

$$a = x + y + z$$

$$b = u + v + z$$

D'après la loi de HENRY $p = k x$

Enfin, les équilibres ci-dessus permettent d'écrire

$$\frac{y \cdot [H^+]}{x} = K_1 \quad \text{et} \quad \frac{v \cdot [OH^-]}{u} = K_2 \quad \begin{matrix} \text{(I)} \\ \text{(II)} \end{matrix}$$

De plus :

$[H^+] \cdot [OH^-] = K_o$ (III) soit en définitive par combinaison de (I) (II) (III)

$$\frac{y \cdot v}{x \cdot u} = \frac{K_1 K_2}{K_o} \quad \text{(IV)}$$

Or $y + [OH^-] = v + [H^+]$

en première approximation OH, H sont négligeables, soit $y = v$ et par là (IV) devient :

$$\frac{y \cdot v}{x \cdot u} = \frac{y^2}{x \cdot u} = \frac{K_1 K_2}{K_o} \quad \text{(V)}$$

Calculons alors le rapport $z/x.u$ dans le cas de la MEA sachant :

$$K_0 = 10^{-14}$$

$$K_1 = 4 \cdot 10^{-7} \quad (62)$$

$$K_2 = 3,6 \cdot 10^{-10} \quad (62)$$

d'où

$$\frac{y^2}{x.u} = \frac{4 \cdot 10^{-7} \times 3,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-14}} = 14,4 \cdot 10^{-3}$$

Du tableau suivant, calculons x

a	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
p 10^{-3}	28	65	160	300	500

pour $p = 0,30$ $a = 1,5$

Or, sous 760 mmHg à 150, 1 litre d'eau dissout 1/22 molécule de CO_2 , soit :

$$K = \frac{0,76}{1/22} = 15,7$$

soit : $x = p/K = 0,30 / 15,7 \approx 0,02$

D'autre part, 1000 cm^3 de solution aminée au dixième renferment 100 cm^3 d'amine (MEA) soit $100 \times 1,2 = 120$ g. d'amine, soit :

$$\frac{120}{61} \approx 2 \text{ moles de MEA, donc } b = 2$$

Dans l'équation $a = x + y + z$, a et x connues, nous fournissent $y + z$

$$y + z = 1,50 - 0,02 = 1,48$$

mais $b = u + v + z$ avec $b = 2$, soit

$$\begin{aligned} u + 1,48 &= 2 & (\text{puisque } y = v) \\ u &= 0,52 & \text{donc } y + z = v + z) \end{aligned}$$

Comme

$$(V') \quad \frac{y^2}{x \cdot u} = 14,4 \cdot 10^{-3} \quad , \quad \text{et } u = 0,52$$

$$\frac{y^2}{x} = 14,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,52$$

$$y^2 = 7,5 \cdot 0,02 \cdot 10^{-3}$$

$$y = \sqrt{0,15 \cdot 10^{-3}}$$

$$y = 0,0122$$

Comme $y + z = 1,48$

$$z = 1,48 - 0,0122 = 1,3678$$

Ainsi z , x et u sont connus, d'où le rapport

$$\frac{z}{x \cdot u} = 1,31 \cdot 10^{+2}$$

Le même calcul effectué à partir des autres valeurs de p et a nous conduit, en fonction de p , aux tableaux résumés ci-dessous :

p	0,028	0,065	0,16	0,3	0,5
z	1,1937	1,2940	1,2900	1,3678	1,5564
x	0,0018	0,004	0,010	0,02	0,032
u	0,8018	0,704	0,700	0,52	0,43
$\frac{z}{x \cdot u}$	827	459	184	131	113

p	$\frac{z}{x \cdot u}$
0,028	827
0,065	459
0,16	184
0,3	131
0,5	113

Nous sommes loin, comme on peut le voir, d'une série constante des valeurs du rapport $\frac{z}{x,u}$

La probabilité de présence d'un composé R est donc fort élevée, le relatif étalement des valeurs du rapport $\frac{z}{x,u}$ étayant par ailleurs l'hypothèse d'intertransformation de ce composé (polymérisation par exemple).

Nous nous trouvons donc en face d'un phénomène fort intéressant et, on s'en doute, assez gênant industriellement.

La quantité d'amine dégradée augmente heureusement très lentement (nos propres mesures ne décèlent pratiquement qu'une différence assez faible entre la MEA régénérée une et dix fois). Il n'est cependant pas interdit de penser à des catalyses possibles dues aux appareils métalliques, H_2S , ou COS , pour expliquer les dépôts dans les régénérateurs et les baisses de rendement des colonnes, combattues jusqu'ici par des purges continues (1. 32. 33. 47. 55. 111.).

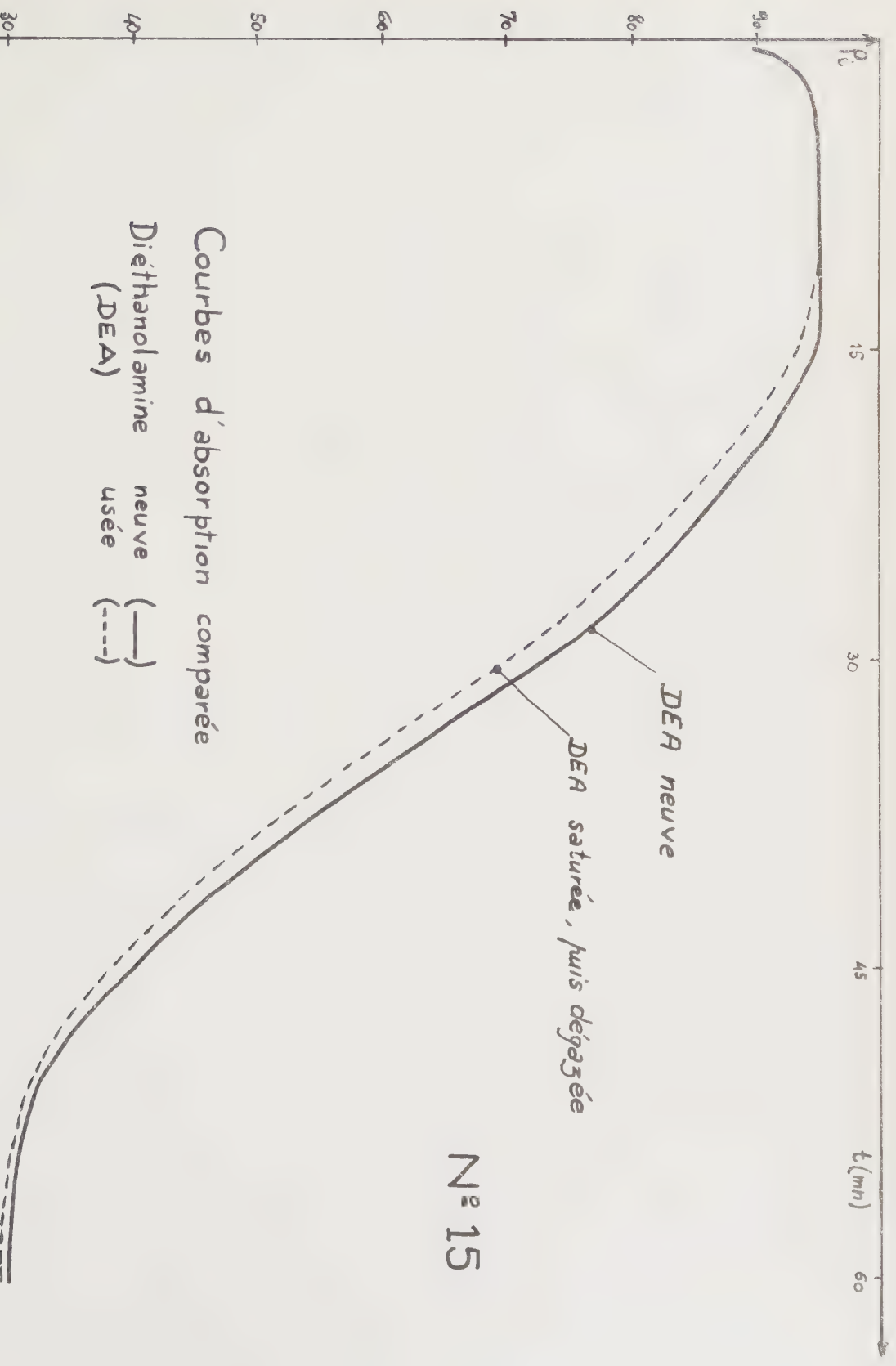
DIETHANOLAMINE

Les courbes d'usure d'une solution à 10 % de DEA (N° 15) nous montrent l'existence d'un " rémanent " non régénérable, quoique légèrement moins important que celui observé dans le cas de la monoéthanolamine. Des essais effectués à l'appareil d'ORSAT à mercure, nous déduisons un coefficient de rémanence égal à 0,035 molécule de gaz carbonique par molécule d'amine (45).

La neutralisation par un acide d'une solution de diéthanolamine venant de la régénération, s'effectue également avec, à un certain moment, dégagement d'anhydride carbonique. Nous relevons de même une consommation légèrement plus élevée d'acide que celle nécessaire à la neutralisation d'une solution vierge (Courbe N° 16). Le point d'équivalence est, là encore, déplacé vers la droite. Enfin, le pH initial d'une solution dégazée est légèrement inférieur à celui d'une solution neuve.

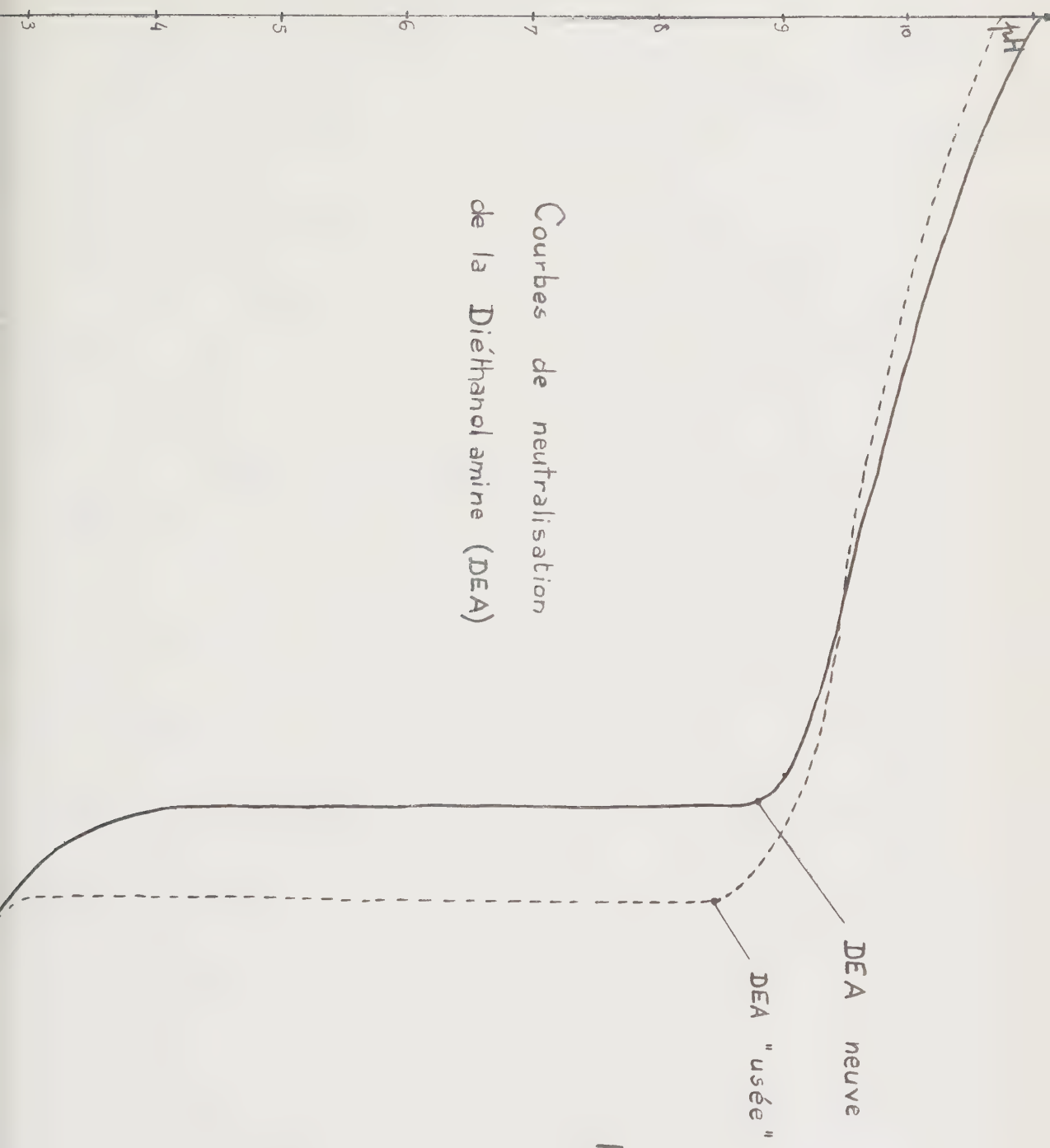
Un calcul, analogue à celui effectué lors de l'étude de la monoéthanolamine, nous conduit à un pH initial de 11,40 (DEA vierge); nous lisons 11,35 sur nos courbes. De même, le calcul du pK nous conduit à 8,72 contre 8,64 (15. 16. 58.) moyenne obtenue dans la littérature.

Il est donc nécessaire, ici encore, d'émettre l'hypothèse de la formation de corps de la famille de l'urée, provenant de la déshydratation d'un carbonate de diéthanolamine. Cette hypothèse est momentanément invérifiable, les spectres de ces urées substituées étant inconnus. Elle a l'avantage d'expliquer le dégagement du gaz carbonique; car en attaque acide, ces urées donnent des amines et du gaz carbonique.



N° 15

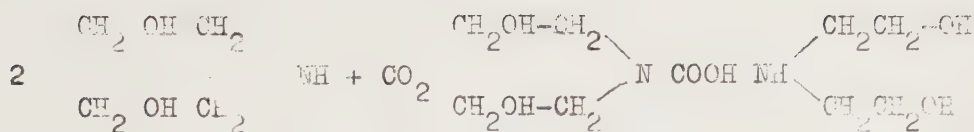
Courbes d'absorption comparée
Diéthanolamine neuve (—)
(DEA) usée (---)



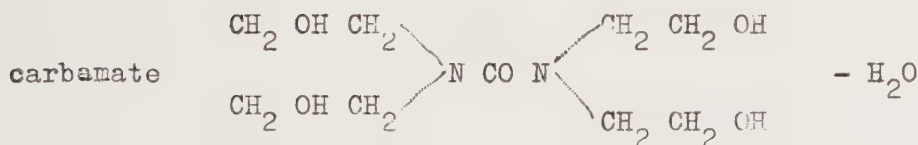
Courbes de neutralisation
de la Diéthanol amine (DEA)

N° 16

On a probablement

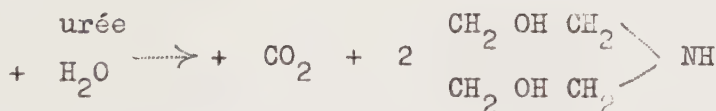


puis :



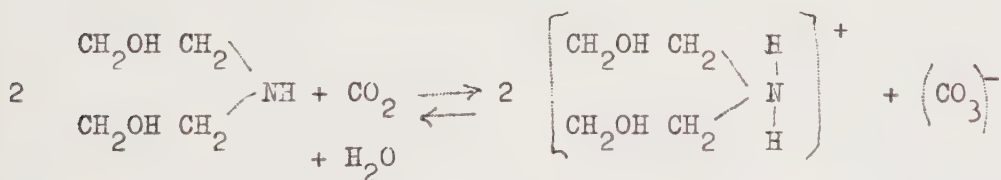
urée substituée

Cette urée substituée, chauffée en présence d'acide, donne :

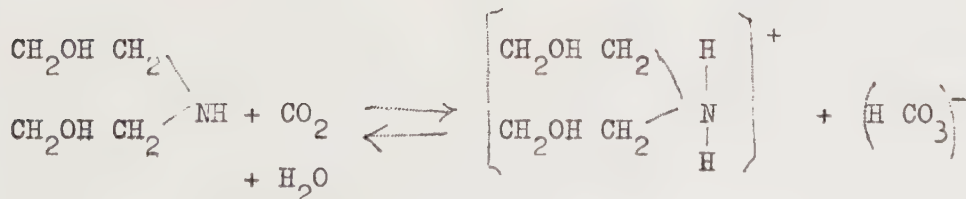


diéthanolamine

Ces composés sont de formation thermique irréversible, à l'encontre du carbonate neutre ou acide de diéthanolamine.

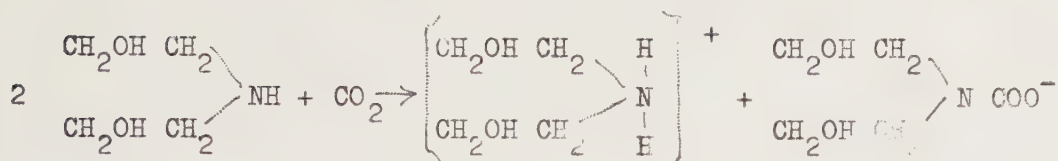


carbonate neutre



carbonate acide

Le carbonate, quant à lui, est obtenu suivant le schéma



Soit, après neutralisation



Ainsi, la diéthanolamine possède, à un degré moindre certes, mais toujours gênant, les inconvénients de la monoéthanolamine (42. 53. 54.).

Son encombrement stérique supérieur la met, semblablement, à l'abri des formations proportionnellement importantes de composés indésirables (106) sans toutefois l'en dispenser complètement.

Une étude par voie organique et spectrophotique pourrait utilement confirmer ces hypothèses.

Les très faibles rendements obtenus par ce composé en absorption, ne nous ont pas paru nécessiter une étude des produits de dégradation aussi développée que précédemment. Nous nous sommes contentés d'observer, sur les courbes d'usure (N° 17) des solutions neuves et régénérées, une nette baisse des paramètres caractéristiques. De même, l'étude des coefficients d'absorption sur mercure a été effectuée pour vérification des résultats obtenus en colonne. Ils ont confirmé ceux-ci et nous ont conduit à un coefficient de rémanence égal à 0,09 molécule de gaz carbonique par molécule d'amine.

Le tracé des courbes de neutralisation (N° 18) révèle encore une consommation anormale d'acide et un dégagement de gaz carbonique dans le cas de la TEA régénérée.

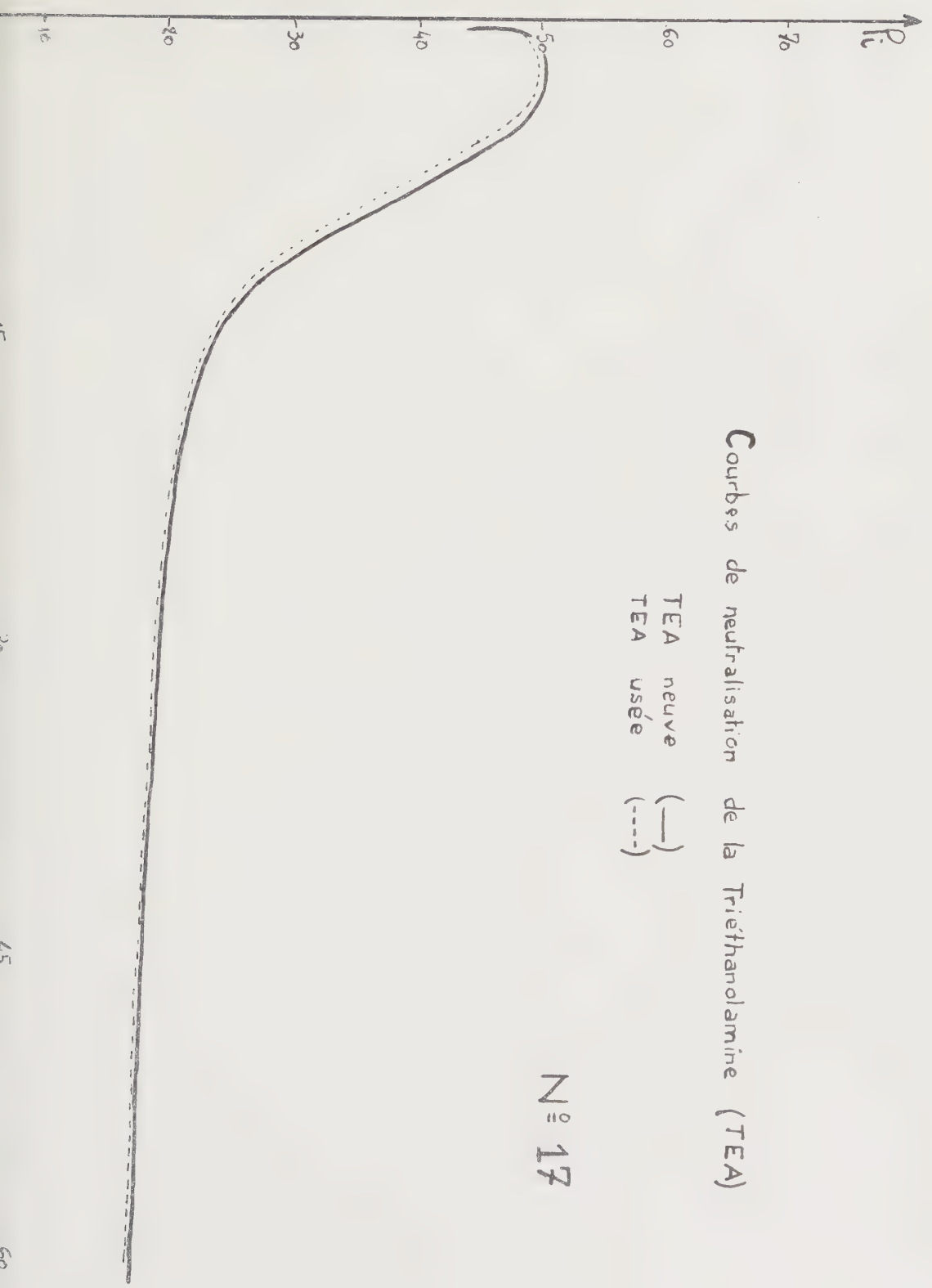
Le plus grand encombrement spatial de cette amine expliquerait que, proportionnellement, l'amine soit moins affectée (106)

Il est encore une fois probable qu'une faible proportion de carbamate fournit son cortège d'urées substituées.

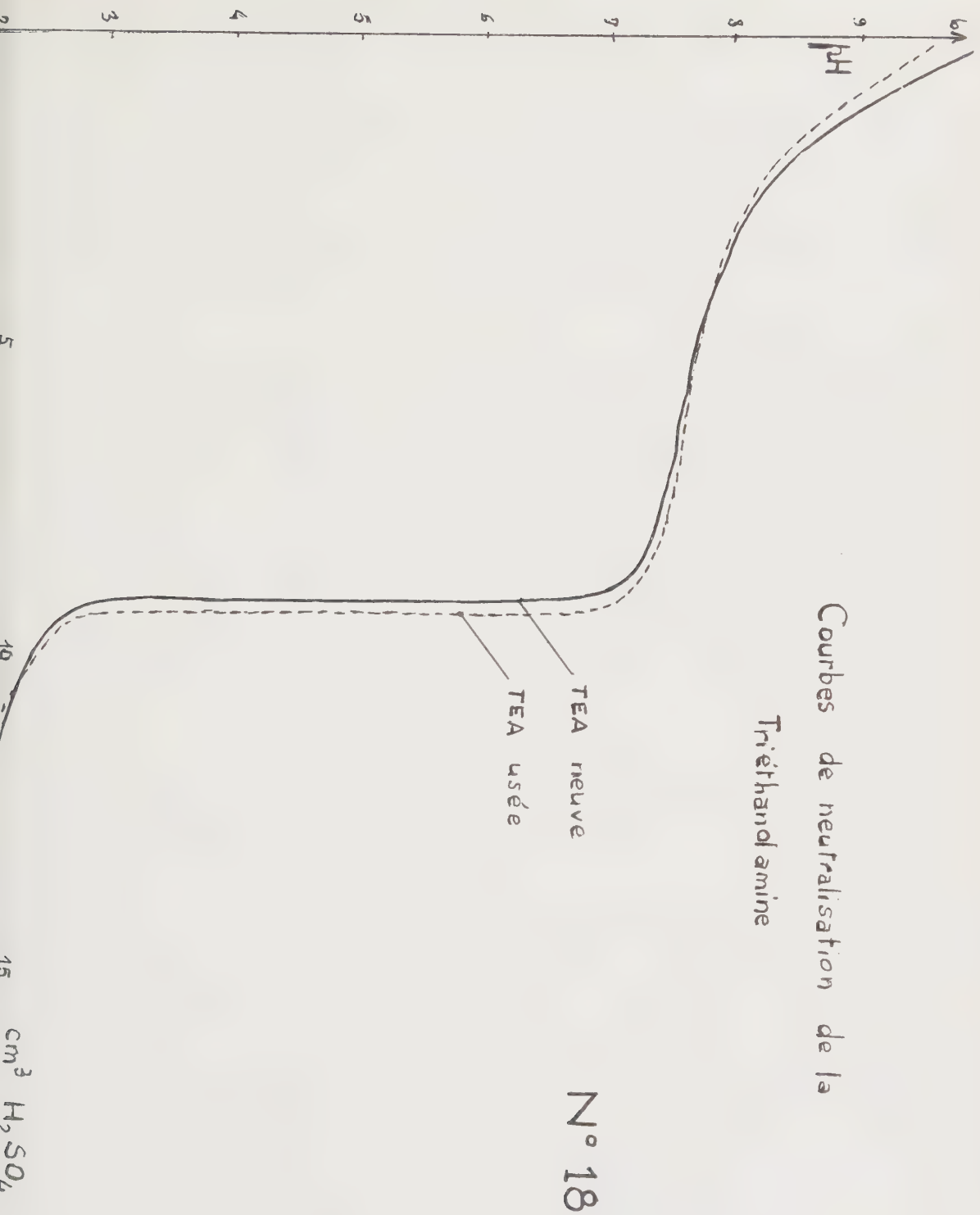
Courbes de neutralisation de la Triéthanolamine (TEA)

TEA neuve (—)
TEA usée (----)

N° 17



Courbes de neutralisation de la
Triéthylamine



SERIE des METHYLAMINE et ETHYLAMINE

L'extrême volatilité des amines de ces familles ne nous permet évidemment pas de mesurer leur coefficient de rémanence. Pratiquement, aucune d'entre elles n'est capable de supporter un dégazage suffisamment poussé et par là, toute mesure en colonne ou en appareil d'ORSAT s'en trouve gravement faussée.

Les carbonates d'amine se forment pourtant avec facilité (les premiers termes de chaque série fournissent des valeurs assez éloquantes des rendements instantanés, pour qu'on en soit persuadé). Par voie de conséquence, des proportions variables de carbonates d'amines doivent également se produire. D'ailleurs, les travaux de JENSEN et de ses collaborateurs abondent sur le sujet (66 à 70). Qu'il nous soit permis ici de rappeler l'abondante précipitation de carbonate de monométhylamine obtenue lors de ses essais en colonne.

L'étude des six amines composant ces deux familles est donc impossible à effectuer par des moyens semblables à ceux précédemment employés.

Il est heureux que les rendements, comme les difficultés de dégazage, rendent hautement improbable l'emploi de ces produits dans l'absorption industrielle.

Leur principal intérêt réside donc dans la parallèle que l'on peut obtenir entre leurs résultats d'absorption et leur encombrement stérique, parallèle retrouvé dans leur volatilité et par là, sans doute, dans leurs produits de dégradation.

CHRISTENSEN (31) et ses collaborateurs, signalent la possibilité que possède l'éthylène di amine de former, dans certaines conditions, un carbamate avec le gaz carbonique. Ce carbamate, vraisemblablement indécomposable par la chaleur, pourrait, comme souvent nous l'avons vu, conduire à des produits de dégradation, plus complexes et fort probablement indestructibles à l'ébullition.

Les essais réalisés en colonne avec cette amine ne nous ont cependant montré aucune différence entre l'amine vierge et le composé régénéré. Le dégazage des solutions d'éthylène di amine, suivi au chromatographe en phase gazeuse est relativement rapide; pratiquement 2 h. à 2 h.30 suffisent. Le reprise de la solution pour un nouvel essai ne laisse alors apparaître aucune différence inexplicable.

Nous avons, de même, essayé de mesurer les coefficients absolus d'absorption avant et après l'ébullition sans déceler un écart supérieur à l'erreur moyenne de mesure.

Enfin, la courbe de neutralisation d'une solution neuve à 10 % d'éthylène di amine par un acide dilué est pratiquement superposable à celle d'une solution venant de régénération.

Nous avons également tenté une spectrographie ultra violette, sans déceler la plus petite différence dans les résultats obtenus.

Il est donc probable que dans les conditions expérimentales choisies, la solution d'éthylène di amine ne se prête pas à la formation de carbamate, ou que ce carbamate est décomposable par la chaleur.

En tout état de cause, l'absence de gaz carbonique rémanent chez cette amine est fort intéressante puisqu'aussi bien l'on peut compter sur un ensemble pratiquement invariable des coefficients d'absorption caractéristiques.

L'éthylène di amine apparaît, grâce à la conjonction d'excellents résultats d'épuration et d'absence de dégradation, comme un composé extrêmement intéressant.

La neutralisation d'une solution d'hydrazine venant d'un dégazage de 2 à 3 heures, laisse apparaître un léger dégagement de gaz carbonique. Cependant le titre alcalin ne subit que fort peu de changement; (rien de comparable à ce qui se produisait dans la série des éthanolamines, par exemple).

De plus, l'essai en colonne d'une solution régénérée fournit une courbe d'usure pratiquement identique à celle de la solution neuve. Enfin, la mesure du coefficient d'absorption montre une légère différence, à peine supérieure à celle des erreurs de mesure.

L'ensemble de ces données témoignerait d'un rémanent peu important. Il nous est cependant apparu, par des essais plus complets, qu'il n'en était rien.

Si l'on suit en effet le dégazage en dosant de temps à autre le gaz s'échappant de la solution, on y constate fort longtemps la présence d'anhydride carbonique. Une ébullition poursuivie assez longtemps (six heures sont nécessaires au minimum) fournit une solution analogue, par ses propriétés, à l'hydrazine vierge.

Il semble donc que l'hydrazine ne retient pas de gaz carbonique rémanent, mais nécessite, par contre, un dégazage d'une durée nettement plus élevée que celle habituellement employée.

	R_A	R_e	R_R
M E A _____	0,50	0,48	0,06
D E A _____	0,95	0,76	0,035
T E A _____	1,00	0,39	0,090
M D E A _____	1,49	0,89	0,07
Mm A _____	1,34	0,81	
Dm A _____	1,31	0,98	non
Tm A _____	0,93	0,26	mesu-
Mé A _____	1,25	0,71	rable
Dé A _____	1,32	0,82	
Té A _____	0,64	0,51	
E D A _____	1,06	0,75	0,00
Pipérazine _____	0,39	0,086	-
Hydrazine _____	0,453	0,425	-
H. M. T. A. _____	0,15	0,033	-
Diphénylamine _____	0	0	0

P A R T I E

G É N I E C H I M I Q U E

HAUTEUR EQUIVALENTE à l'UNITE de TRANSFERT

H . T . U

DEFINITION

La hauteur équivalente à l'unité de transfert représente la performance du garnissage et partant caractérise les qualités de la colonne employée pour l'absorption.

Sa valeur, symbolisée par H.T.U. (Height Tranfer Unit) varie un peu avec les débits, mais est affectée par les changements de forme ou de dimensions des éléments de remplissage, la hauteur et le diamètre de la tour étant fixés (28. 106.).

Il s'agit donc d'un élément de première importance en Génie Chimique d'absorption, car sa valeur conditionne en grande partie le choix de l'appareil.

CALCUL

REMARQUES PRELIMINAIRES

Le calcul des H.T.U. s'effectue à partir de la notion de surface d'échange gaz - liquide (théorie du double film) considérée dans une tranche de colonne de hauteur donnée, puis étendue à l'ensemble de la colonne (6. 10. 23. 30. 39. 46. 52. 73. 83. 84. 89. 94. 96. 97. 99. 116.). Il convient donc, dès l'abord, d'établir la différence essentielle entre notre appareil et les colonnes industrielles.

En usine, une colonne d'absorption fonctionne en série avec une colonne de dégazage, c'est-à-dire que le liquide entrant en haut de la tour d'épuration possède une concentration nulle ($x = 0$) en l'élément à épurer (113).

Il n'en n'est pas de même dans notre installation; nous n'avons pas de dégazage, voulant tracer la courbe d'usure de chaque solution. C'est dire que si à l'origine des temps ($t = 0$) la concentration en gaz de la solution est bien nulle, elle atteint la valeur $x_{1,1}$ finie après un ruissellement et pénètre à nouveau dans la colonne avec cette valeur, qui devient $x_{1,2}$ après deux passages et ainsi de suite. Il y a enrichissement de la solution en fonction du temps, donc en fonction du nombre de circuits effectués.

Ainsi, d'une part, les équations classiques permettant le calcul des hauteurs équivalentes à l'unité de transfert doivent être modifiées (80) et d'autre part, nous pourrions tracer une courbe de leur nombre en fonction du temps. La valeur propre de notre installation rapportée à une unité industrielle sera seulement déduite de la valeur H.T.U. après un premier et unique passage de la solution épuratrice.

A) CALCUL de X

Pendant le temps dt , la solution fixe dn molécules de gaz carbonique, soit :

si G est le débit gazeux total en litres

et dy la variation de titre de bas en haut de la tour

$$dn = G (dy) dt$$

avec

$$dy = (y_1 - y_2)$$

Si d'autre part, l est le nombre de molécules d'amine employées et X la concentration d'anhydride carbonique absorbé en molécule par molécule d'amine, on peut écrire :

$$l \, dX = dn$$

ou

$$l \, dX = G \, dy \, dt$$

$$dX = \frac{G}{l} \, dy \, dt$$

Or dy est égal au produit de la concentration de gaz restant après un passage (y_1) par le rendement moyen d'absorption durant ce passage (ρ_{Mm}) soit pour le premier circuit :

$$dy = \rho_{Mm} \cdot y_1$$

et

$$dX = \frac{G}{l} \rho_{Mm} y_1 \, dt$$

En intégrant

$$X = \frac{G}{l} y_1 \int_0^t \rho_{Mm} \, dt$$

En écrivant $I = \int_0^t \rho_{Mm} \, dt$, décomposant chaque valeur du rendement en tranches de trois minutes

$$(\rho_{Mm}^3 \text{ de } 0 \text{ à } 3 \text{ mm.}, \rho_{Mm}^6 \text{ de } 3 \text{ à } 6 \text{ mm.}, \text{ etc...})$$

et effectuant l'application numérique à la solution à 10 % de monoéthanolamine par exemple, on obtient le tableau suivant.

t	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
$100 \rho_{fil_m}$	99,4	99,2	99,1	99	98,90	98,50	98,40	96	88,50	74,3
$\rho_{fil_m} \frac{dt}{dt}$	2,982	2,976	2,97	2,970	2,967	2,955	2,952	2,880	2,655	2,229
I	2,982	5,958	8,931	11,901	14,868	17,823	20,775	23,655	26,210	28,533
X	0,036	0,071	0,107	0,143	0,178	0,213	0,249	0,283	0,315	0,342

t	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60
$100 \rho_{fil_m}$	58	48	40,5	35,5	32	30,4	29,5	28,7	28,3	28
$\rho_{fil_m} \frac{dt}{dt}$	1,74	1,44	1,215	1,065	0,96	0,912	0,885	0,861	0,845	0,830
I	30,279	31,719	32,934	33,959	34,952	35,871	36,756	37,617	38,466	39,305
X	0,363	0,380	0,395	0,407	0,419	0,430	0,441	0,451	0,461	0,471

Colonne à garnissage

Le tableau résume toutes les valeurs de la concentration du gaz carbonique absorbé en molécule par molécule d'amine obtenues en pied de colonne (X_1). Nous pouvons, avec elles, tracer la courbe $X_1 = f(t)$ et même en déduire la courbe $X_2 = f(t)$ valeurs en sommet de tour par la remarque suivante :

Soit Θ le temps mis par un litre de solution à parcourir la colonne (on sait que la répartition de la solution est la suivante : Réserve inférieure = réserve supérieure = solution en circulation = 1000 cm^3 chacun)

le débit étant 80 l/h
$$\Theta = \frac{1}{80} \text{ d'heure}$$

le liquide arrivant au temps t est celui qui s'est écoulé 2Θ auparavant; on peut donc écrire :

$$(X_2)_t = (X_1)_{t - 2\Theta}$$

où $(X_2)_t$ représente la concentration X_2 au temps t

comme
$$2 \Theta = \frac{2}{80} = 1 \text{ mm. } 30 \text{ s.}$$

$$(X_2)_t = (X_1)_{t - (1 \text{ mm. } 30 \text{ s.})}$$

et la courbe des X_2 se déduit de la courbe des X_1 par une simple translation de 1 minute 30 secondes.

Nous pouvons en venir au problème du nombre d'unités de transfert, en rappelant brièvement le calcul classique et lui apportant ensuite les modifications nécessaires (39. 44.)



Nous utiliseront les symboles suivants :

1 et 2 sont des indices affectant tout paramètre, respectivement pris en bas et haut de tour

G et L débits gazeux et liquide en l

γ et λ débits moléculaires unitaires

y et x titres du produit à épurer (ici CO_2) soluble dans le gaz et le liquide

Dans une tranche de colonne de hauteur dz , le nombre dn de molécules se dissolvant par heure et unité de section est :

$$dn = \gamma dy = \lambda dx$$

En pratique les gaz sont assez dilués pour permettre l'intégration de cette relation du sommet à la base de la tour, fournissant ainsi une courbe $y = f(x)$ dite " courbe de travail " .

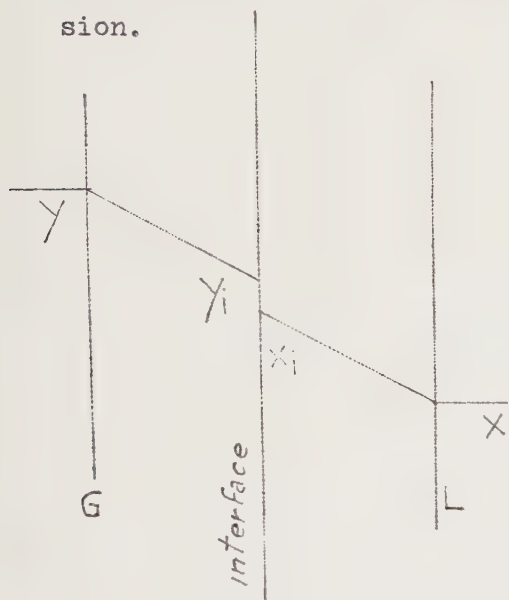
D'autre part, à température et pression constante, le titre y dans la phase gazeuse est fonction du titre x de la phase liquide et, dans le cas où le phénomène suit la loi de HENRY, on peut écrire :

$$y = m x$$

où m est une constante,

définissant ainsi une courbe passant par l'origine dite " courbe d'équilibre " , toute entière au-dessous de la courbe de travail dans le cas de l'absorption.

On sait, d'autre part, interpréter la réaction de surface par la théorie du double film, basée sur les phénomènes de diffusion.



La figure ci-contre montre que la concentration y , est constante dans le gaz, elle diminue jusqu'à l'interface où elle acquiert la valeur y_i .

Comme un phénomène analogue se produit dans le liquide, on peut écrire à l'équilibre

$$y_i = m x_i$$

Dans le cas d'un contre - courant véritable, les différences $(y - y_i)$ et $(x_i - x)$ étant faibles, les lois de la diffusion permettent d'écrire

$$n = k_1 (y - y_i) = k_2 (x_i - x)$$

si "n" est le nombre de molécules diffusant par unité de surface et de temps, soit :

$$y - y_i = n / k_1 \quad (I)$$

$$x_i - x = n / k_2 \quad \text{ou, comme} \quad x_i = \frac{y_i}{m} \quad (III) \quad \text{et} \quad x = \frac{y}{m}$$

$$m (x_i - x) = \frac{nm}{K_2} \quad (II)$$

soit en additionnant (I) et (II) et tenant compte de (III)

$$y - mx = n \left[\frac{1}{K_1} + \frac{m}{K_2} \right]$$

Si l'on pose $\frac{1}{K} = \frac{1}{K_1} + \frac{m}{K_2}$ et $y^* = mx$

on obtient $n = K (y - y^*)$

équation dans laquelle y^* est la valeur de la concentration du gaz carbonique dans le mélange, en équilibre avec le liquide ayant la concentration x en cet élément.

Si S est la surface d'échange de l'unité de garnissage pour une tranche de tour de hauteur dz , l'interface est naturellement :

$$ds = S dz$$

soit par combinaison d'équations :

$$dn = \gamma dy = \lambda dx = K (y - y^*) S dz$$

ou

$$\frac{dy}{y - y^*} = \frac{KS dz}{\gamma}$$

Les colonnes industrielles offrant une section droite constante, et $\frac{K}{\gamma}$ pouvant être considéré comme tel également,

l'intégration le long de la tour donne :

$$\int_2^1 \frac{dy}{y - y^*} = \frac{KS}{\gamma} \int_2^1 dz = \frac{KS H}{\gamma}$$

où H est la hauteur totale du garnissage

$$H = \frac{\gamma}{KS} \int_2^1 \frac{dy}{y - y^*}$$

et si l'on pose

$$N = \int_2^1 \frac{dy}{y - y^*}$$

on obtient

$$H = h N$$

où h est la hauteur équivalente à l'unité de transfert (HTU)

N est le nombre d'unités de transfert

Dans le cas où l'on n'a pas affaire à une solution fraîchement dégazée à l'entrée de la tour, l'équation

$$N = \int_2^1 \frac{dy}{y - y^*}$$

doit être transformée, x n'étant plus une constante.

Supposons connus X_1 et X_2 et donc y_1 et y_2 , et supposons (étant admis qu'elles sont peu différentes) que leur variation le long de la colonne soit une fonction linéaire de y , soit donc :

$$y^* = ay + b$$

$$dy^* = a dy$$

$$\text{ainsi } d(y - y^*) = dy(1 - a)$$

et en reportant

$$N = \int_2^1 \frac{d(y - y^*)}{(1 - a)(y - y^*)} = \frac{1}{1 - a} \int_2^1 \frac{d(y - y^*)}{y - y^*}$$

et en définitive

$$N = \frac{1}{1 - \frac{y_1^* - y_2^*}{y_1 - y_2}} \text{Log} \frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*}$$

Il ne reste qu'à calculer les valeurs de y_1 et y_2

Or y_1 est constant et vaut 0,1, tandis que y_2 se déduit du diagramme d'absorption puisque à chaque instant l'on a

$$\rho_i = \frac{y_1}{y_2}$$

Les valeurs de y_1^* sont déduites de la courbe d'équilibre : à toute valeur de X_1 correspond une valeur de y_1^* , et comme d'autre part $X_1 = f(t)$, on peut tracer la courbe

$$y_1^* = g(t)$$

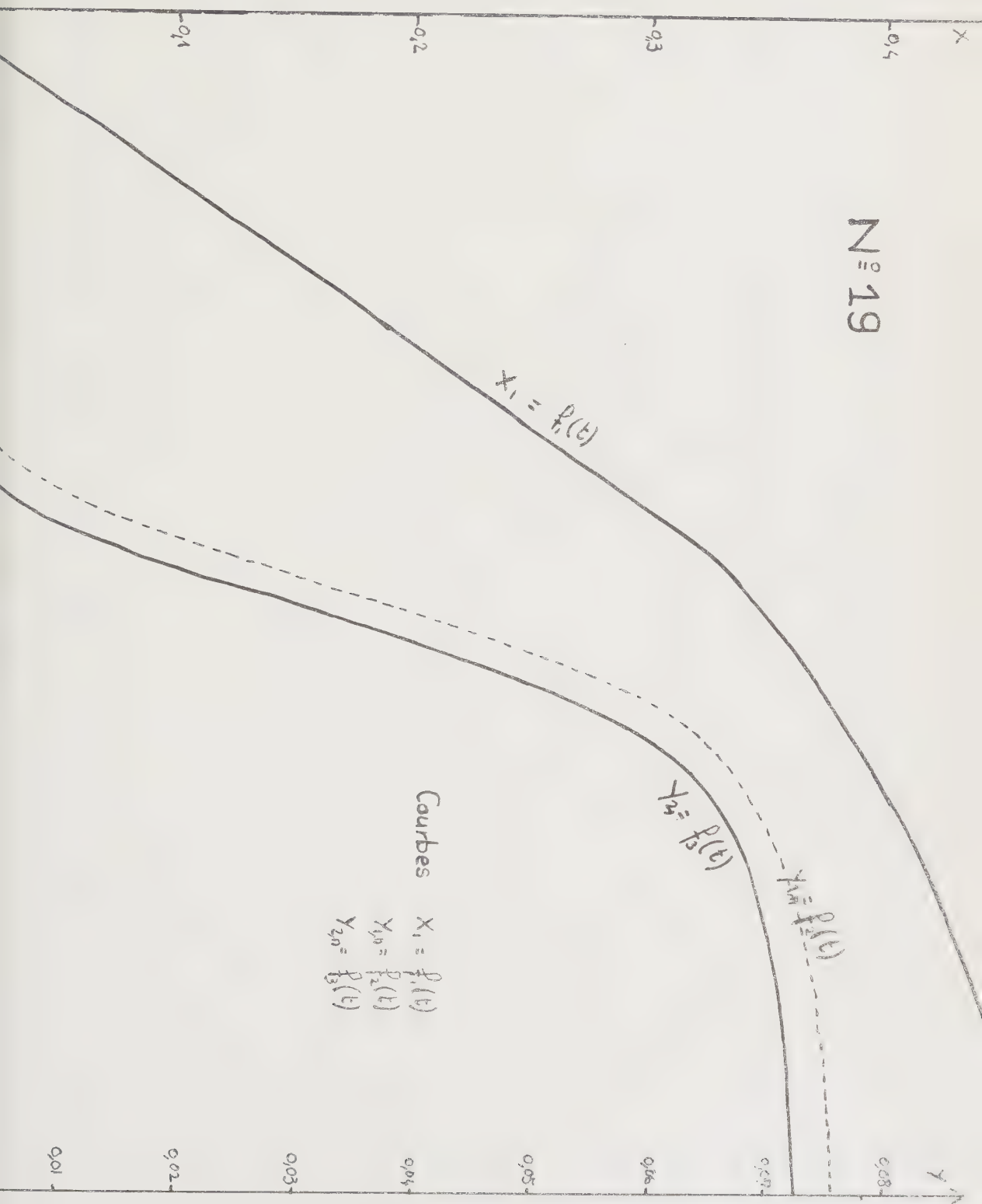
de laquelle on déduira par translation la courbe

$$y_2^* = g'(t)$$

par la relation $(y_2^*)_t = (y_1^*)_{t - 1 \text{ mn. } 30 \text{ s.}}$

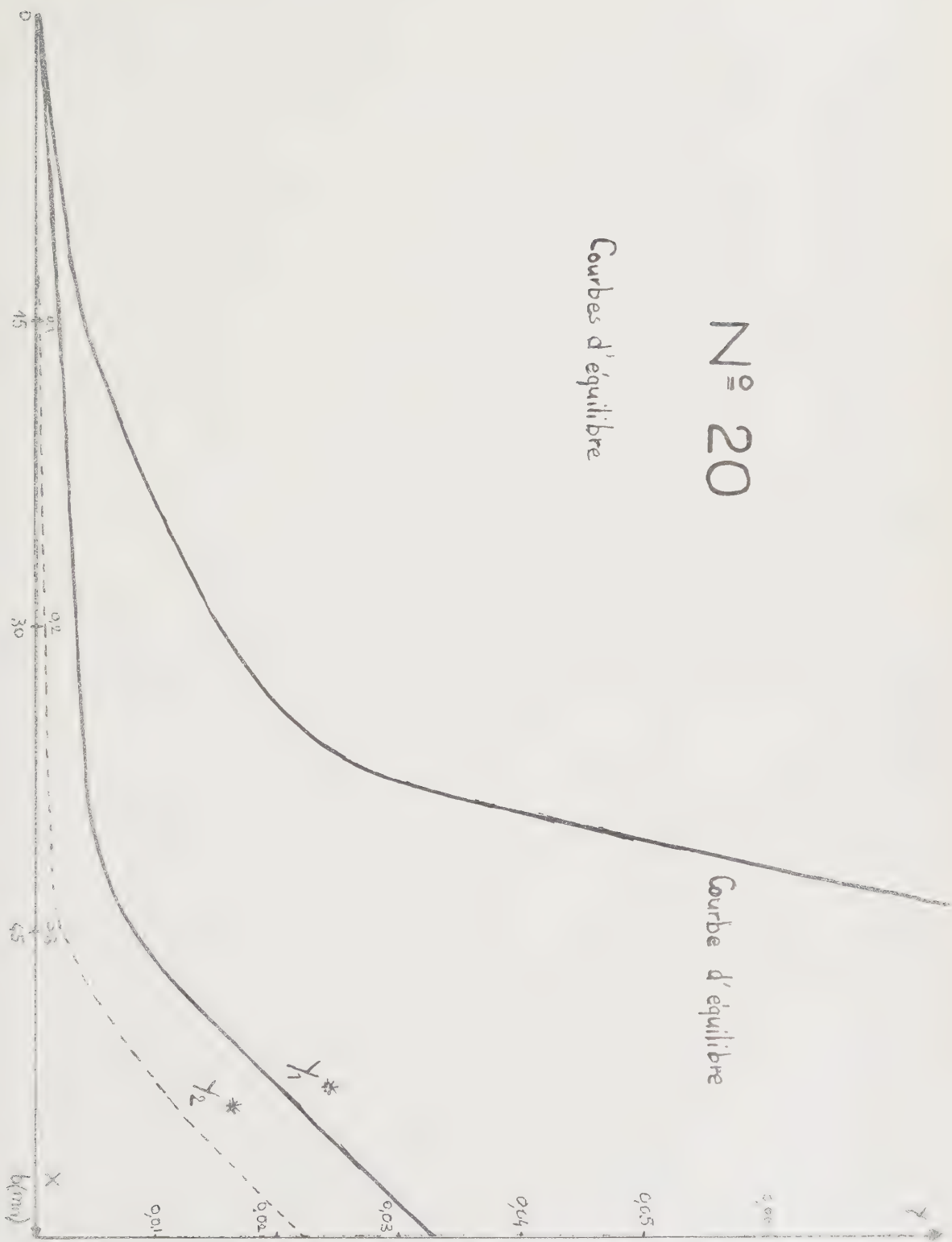
Il ne reste alors qu'à tracer la courbe $N = f(t)$ du nombre, forcément variable, des unités de transfert en fonction du temps. (Voir courbes Nos 19, 20 et 21).

N^o 19



N° 20

Courbes d'équilibre



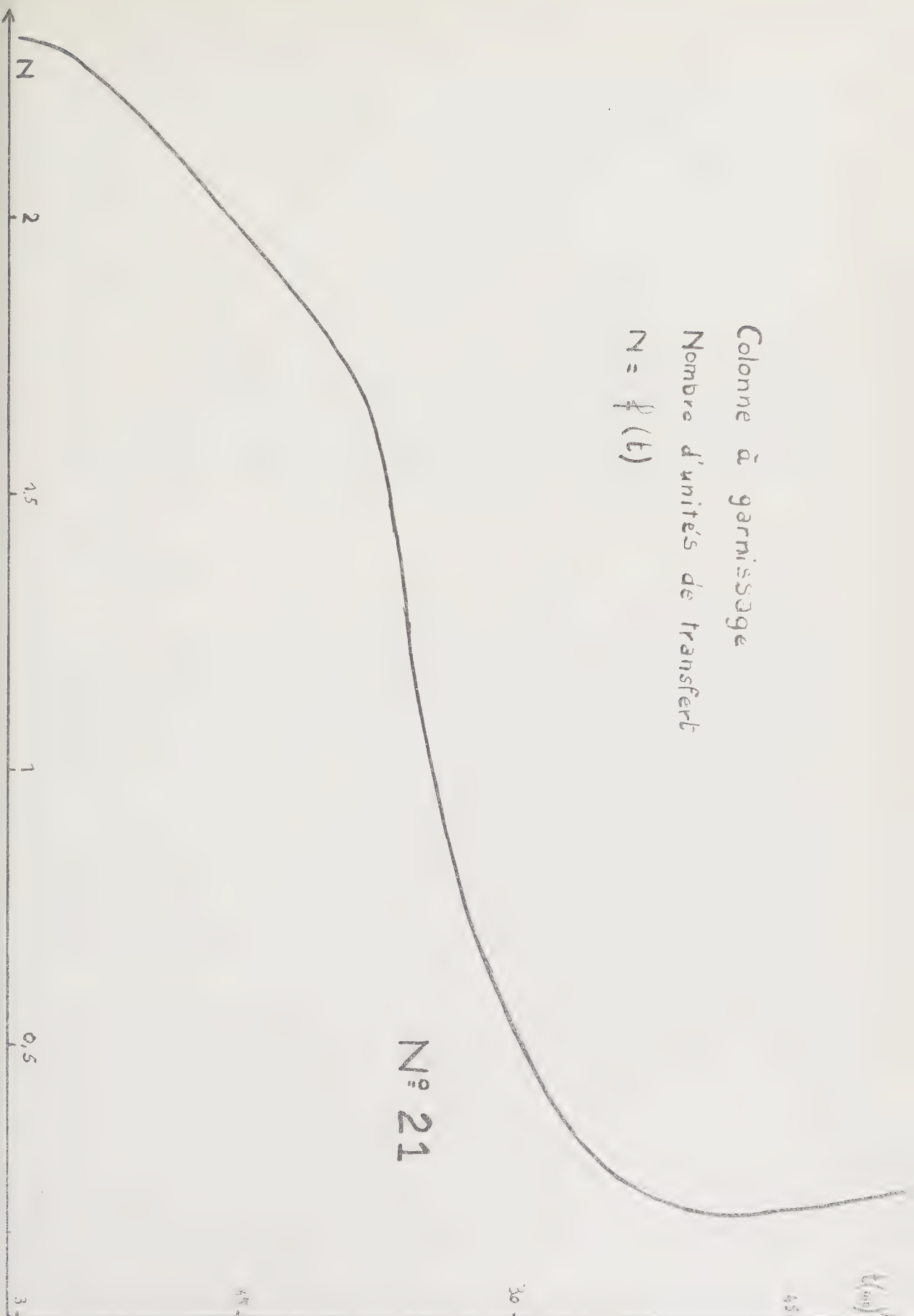
t	y_1	y_2	$y_1 - y_2$	y_1^*	$y_1 - y_1^*$	y_2^*	$y_2^* - y_2$	$y_2 - y_2^*$	$\frac{y_1^* - y_2^*}{y_1 - y_2} = \varepsilon$	$1 - \varepsilon$	$\frac{1}{1 - \varepsilon} = \delta$	$\frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*} = \tau$	$N = \delta \log \tau$	h (cm)
3	0,1	0,0005	0,0995	0,0005	0,0995	0	0,0005	0,0005	$5,025 \cdot 10^{-3}$	0,995	1,005	199	2,31	51,9
6	"	0,0005	0,0995	0,001	0,0990	0	0,0010	0,0005	10,05	0,990	1,010	198	2,31	51,9
9	"	0,00075	0,09925	0,0015	0,0985	0	0,0015	0,00075	15,11	0,985	1,015	131	2,45	55,8
12	"	0,001	0,0990	0,0020	0,0980	0	0,0020	0,0010	20,20	0,980	1,020	98	2,08	53,1
15	"	0,0015	0,0985	0,0022	0,0978	0,0003	0,0019	0,0012	19,28	0,980	1,020	81,5	1,05	61,5
18	"	0,0020	0,0980	0,0023	0,0977	0,0004	0,0019	0,0016	19,38	0,980	1,020	61	1,82	65,9
21	"	0,0025	0,0975	0,0025	0,0975	0,0005	0,0020	0,0020	20,51	0,980	1,020	49	1,72	69,7
24	"	0,0060	0,0940	0,0027	0,0973	0,00052	0,0022	0,00548	23,40	0,977	1,023	18	1,28	93,7
27	"	0,0175	0,0825	0,0030	0,0970	0,00055	0,00245	0,01695	23,69	0,970	1,030	5,72	0,78	153,8
30	"	0,0320	0,0680	0,0033	0,0967	0,00065	0,00265	0,03335	38,97	0,960	1,040	3,09	0,51	235
33	"	0,0470	0,0530	0,0040	0,0960	0,00085	0,00375	0,04615	50,43	0,941	1,060	2,08	0,34	352
36	"	0,0580	0,0420	0,0042	0,0958	0,00095	0,00385	0,05705	77,38	0,923	1,080	1,68	0,24	500
39	"	0,0640	0,0360	0,0047	0,0953	0,0012	0,00458	0,06628	127,2	0,873	1,145	1,51	0,20	600
42	"	0,0670	0,0330	0,0051	0,0949	0,0015	0,00495	0,0655	150,0	0,850	1,176	1,45	0,19	631
45	"	0,0680	0,0320	0,0075	0,0925	0,0020	0,00730	0,0660	238,1	0,772	1,295	1,40	0,19	631
48	"	0,0695	0,0305	0,012	0,0880	0,0050	0,0115	0,0645	377,0	0,623	1,605	1,36	0,21	571
51	"	0,0700	0,0300	0,018	0,0820	0,0080	0,0172	0,0620	573,3	0,427	2,340	1,32	0,28	428
54	"	0,0710	0,0290	0,022	0,0780	0,0130	0,0207	0,0580	713,7	0,287	3,484	1,34	0,44	272
57	"	0,0720	0,0280	0,028	0,0720	0,0180	0,0262	0,0540	935,7	0,065	15,38	1,33	1,90	63,1
60	"	0,0725	0,0275	0,033	0,0670	0,0230	0,0307	0,0495	1116	-0,116	•	•	•	•

Colonne à garnissage

Nombre d'unités de transfert

$$N = f(t)$$

N° 21



COLONNE à NEBULISATION

PRINCIPE

Sachant qu'il est essentiel, pour augmenter un rendement d'absorption, d'assurer au système gaz-liquide la surface de contact maximum, nous avons pensé à tendre devant le jet gazeux une nappe verticale de brouillard absorbant.

REALISATION

La colonne à nébulisation réalisée suivant nos plans, se présente comme un tube de verre pyrex de 100 cm de longueur et 15 cm de diamètre intérieur. Son extrémité inférieure rodée repose sur une plaque de verre également rodée, percée de deux trous, l'un pour l'arrivée de gaz, l'autre pour le départ de la solution.

Un bouchon d'acier inoxydable épais forme le sommet de la tour. Il est percé de trois orifices : l'un sert au départ du gaz, l'autre à l'entrée de la solution, le troisième, au centre, sert de guide à l'axe porteur du pulvérisateur.

La solution absorbante arrive en effet obliquement sur une plaquette métallique circulaire (3 cm. de diamètre) hérissée de quatre tétons d'acier de 0,5 x 1 cm.

Ce pulvérisateur entraîné par un moteur électrique à 4500 t/mn, (vitesse variable par interposition d'un rototransformateur) transforme le jet liquide qu'il reçoit en un fin brouillard persistant dans la colonne et en un ruissellement sur sa paroi. Ce liquide se rassemble au fond avant de couler dans un flacon de réserve, d'où une pompe ZAVATERRO le reprend pour l'envoyer dans un flacon régulateur du même type que celui utilisé dans la colonne garnie. Le mélange gazeux obtenu comme précédemment traverse la tour en contre-courant et subit l'analyse à sa sortie.

L'ensemble de l'appareil est fermement fixé à un solide bâti pour diminuer les vibrations émises par l'axe du pulvérisateur tournant grassement dans son guide. (Figures Nos 22 et 22bis)

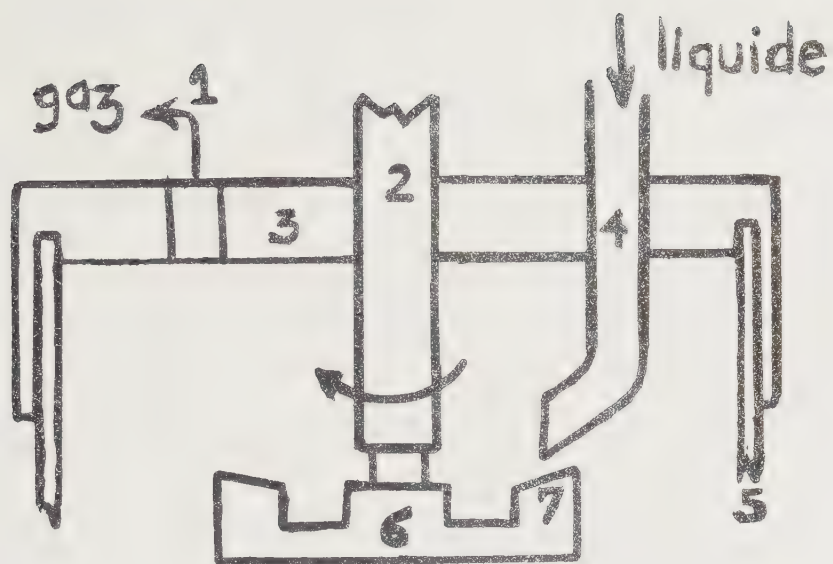
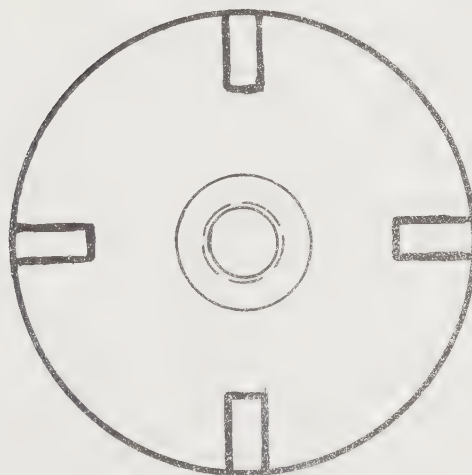


Schéma de principe de la
tour à nébulisation



élévation



vue de
dessus

PULVÉRISATEUR

N° 22

TOUR À NÉBULISATION

"DESCRIPTIF"

- ① Sortie du gaz épuré
 - ② Axe du pulvérisateur
 - ③ Chapeau guide d'axe
 - ④ Tube d'entrée du liquide
 - ⑤ Colonne de verre
 - ⑥ Pulvérisateur
 - ⑦ Bossage de pulvérisateur
-

Chapeau : acier inoxydable

Colonne : verre Pyrex

Pulvérisateur : acier inoxydable

Vitesse maximum de rotation : 4500 t/mn

Joint verre - acier : feutre

Joint acier - acier : graisse

Jeu d'axe : 1/40 mm

N° 22 bis

COLONNE à NEBULISATION

R E S U L T A T S

La colonne à nébulisation a été employée, dans un but comparatif, à l'aide des solutions d'éthanol amine et d'éthylène di amine. En absorption du mélange gazeux standard, les solutions au dixième nous ont fourni les résultats suivants :

MONO ETHANOLAMINE

Les résultats globaux d'épuration ne sont pas tellement augmentés par la pulvérisation, puisque le rendement moyen passe seulement de 68,2 à 69,5 %. Cependant, il est intéressant de remarquer que les excellents rendements instantanés fournis par cette amine en début d'absorption sont encore améliorés. On obtient, par conséquent, avec cette colonne une épuration beaucoup plus poussée du mélange gazeux sans rien changer à la fréquence de dégazage. Nous devons cependant signaler des pertes de MEA légèrement plus importantes. Elles sont dues certainement, à la fois à la volatilité naturelle de l'amine trouvant dans la fine dispersion une circonstance favorable et à un léger entraînement mécanique du composé par le jet gazeux. Par contre, la grande surface de contact aidant, l'échauffement de l'amine n'est pas supérieur à celui relevé en colonne garnie.

Il apparaît enfin un rémanent sensiblement équivalent; la probabilité de rencontre entre les molécules de gaz carbonique et d'épurant est vraisemblablement très légèrement augmentée.

DIETHANOLAMINE

On note encore une légère amélioration du rendement moyen (il passe de 76,5 à 69 %) obtenu comme dans le cas précédent, c'est-à-dire essentiellement par des valeurs plus élevées des rendements instantanés de début.

Les pertes par volatilité n'ont pratiquement pas varié par rapport à la colonne RASCHIG ; la viscosité assez élevée des solutions de DEA ne favorise pas d'autre part, les entraînements mécaniques par le gaz.

TRI ETHANOL AMINE

La triéthanolamine voit ses résultats modifiés beaucoup plus complètement. Le faible pouvoir mouillant de ce composé gêne beaucoup en colonne garnie. Ici, ce paramètre est totalement compensé par la très importante surface de contact gaz liquide.

La courbe d'usure obtenue présente donc l'allure générale habituelle, mais le rendement instantané maximum atteint 55 %; il s'ensuit un rendement moyen bien meilleur (30 % contre 24,8 sur RASCHIG).

Les pertes par volatilité sont négligeables.

ETHYLENE DI AMINE

Le rendement moyen atteint 90,2 % grâce, encore une fois, à une amélioration des valeurs immédiates d'épuration qui approchent ici l'absolu de fort près. On ne note pas davantage de volatilisation et l'échauffement est légèrement inférieur (0,5°) à celui relevé en colonne de garnissage.

CONCLUSION d'EMPLOI

Les inconvénients d'emploi d'une telle colonne sont certes assez nombreux. Nous citerons en particulier, la difficulté d'obtention d'un brouillard uniforme dans l'ensemble de la colonne, la gêne apportée par les vibrations mécaniques du pulvérisateur et les pertes par entraînement du mélange absorbant. Ces ennuis seraient d'ailleurs fortement diminués dans un appareil entièrement métallique dont le tube de sortie des gaz serait relié à un petit cyclone séparant le liquide absorbant entraîné.

Les avantages d'un tel ensemble nous paraissent cependant déterminants. En absorption, on note pour chaque composé une augmentation sensible du rendement moyen et surtout, une épuration proche de l'absolu pour les amines MEA et éthylènediamine. L'amélioration très nette de ce facteur, sans que la fréquence de dégazage soit affectée, suffit à elle seule à justifier l'essai de l'installation.

Du point de vue Génie Chimique, l'intérêt n'est pas moindre. D'une part, en effet, la perte de charge relevée est nettement inférieure à celle de notre tour à garnissage et les réglages de circulation liquide et gazeuse en sont très nettement simplifiés (0,5 mm eau/m , soit le cinquième de la surpression nécessaire en colonne garnie).

D'autre part, et surtout, les hauteurs équivalentes aux unités de transfert ont nettement diminué, indice d'un facteur d'utilisation bien meilleur. On pouvait d'ailleurs s'en douter, puisqu'aussi bien la colonne à nébulisation possède à peine 100 cm. de hauteur efficace, contre 120 à la tour Raschig et conduit cependant à des résultats supérieurs.

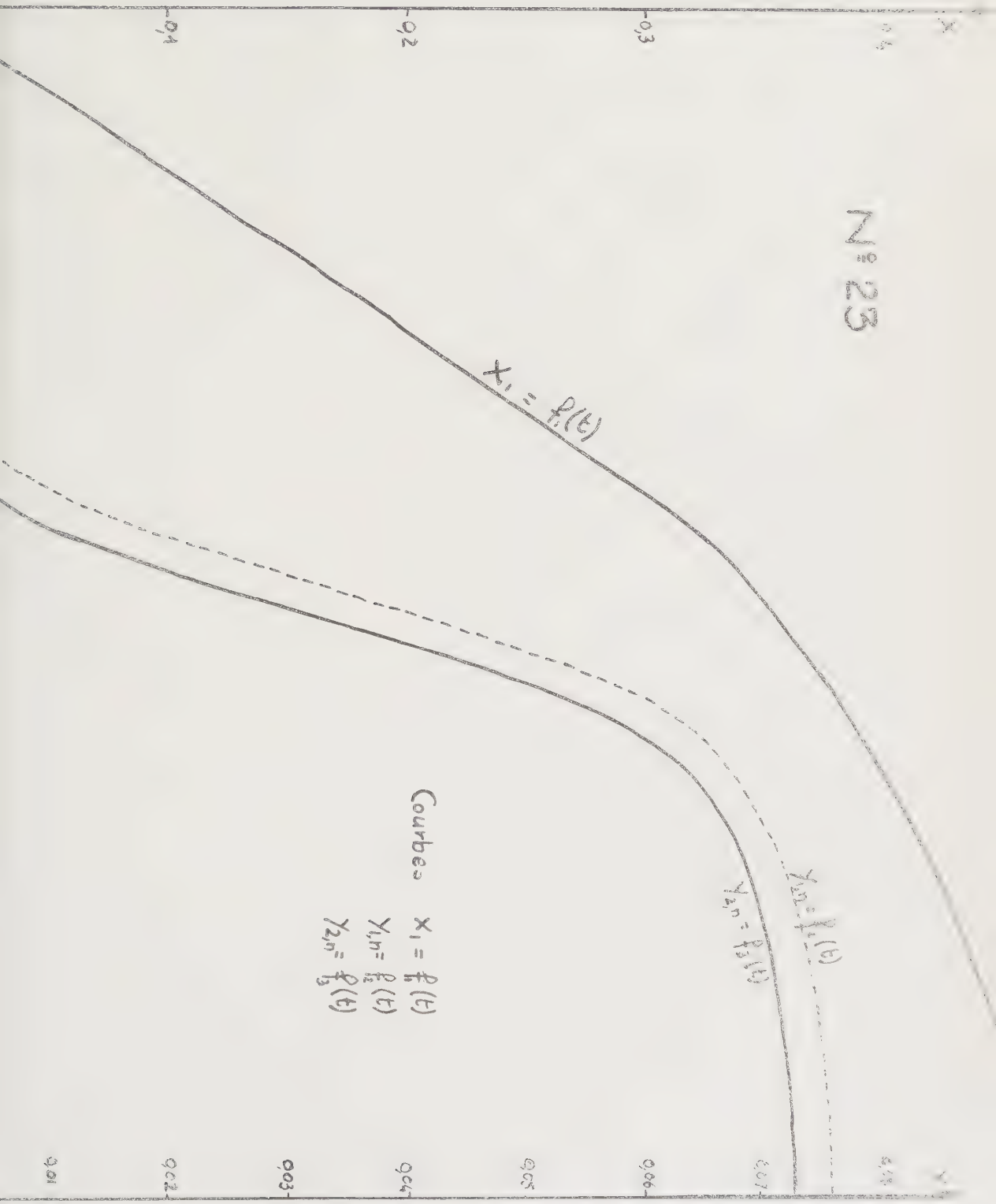
A partir de la courbe N° 3 , nous obtenons le tableau suivant, d'où les courbes N° 23 et 24 se déduisent comme dans le cas précédent (colonne garnie) menant au tableau des valeurs à l'équilibre et finalement au graphe : $N = f'(t)$ (Courbe N° 25).

Un tableau comparatif, ou la superposition des deux courbes H T U , nous montre la nette supériorité opérationnelle de la tour à nébulisation. Jamais chez elle, h n'est supérieur à 71 cm (atteignant 39,5 cm. dans les meilleures conditions (contre 52 cm. sur le Raschig).

t	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	$t (mn)$
$100P_{lim}$	99,5	99,4	99,3	99,2	99	98,7	98,5	98,5	89	74,3	
$P_{lim} dt$	2,985	2,982	2,979	2,976	2,970	2,961	2,955	2,895	2,670	2,229	
I	2,985	5,967	8,946	11,922	14,892	17,853	20,808	23,703	26,373	28,602	
X_1	0,036	0,071	0,107	0,143	0,178	0,214	0,249	0,284	0,316	0,343	
t	33	36	39	42	45	48	51	54	57	60	$t (mn)$
$100P_{lim}$	58	48	40,5	35,5	32	30,4	29,5	28,7	28,3	28	
$P_{lim} dt$	1,74	1,44	1,215	1,065	0,96	0,912	0,885	0,861	0,849	0,840	
I	20,342	31,782	32,297	34,081	35,022	35,984	36,819	37,680	38,529	39,367	
X_1	0,364	0,381	0,395	0,408	0,420	0,431	0,441	0,452	0,462	0,472	

Colonne à nébulisation

N° 23



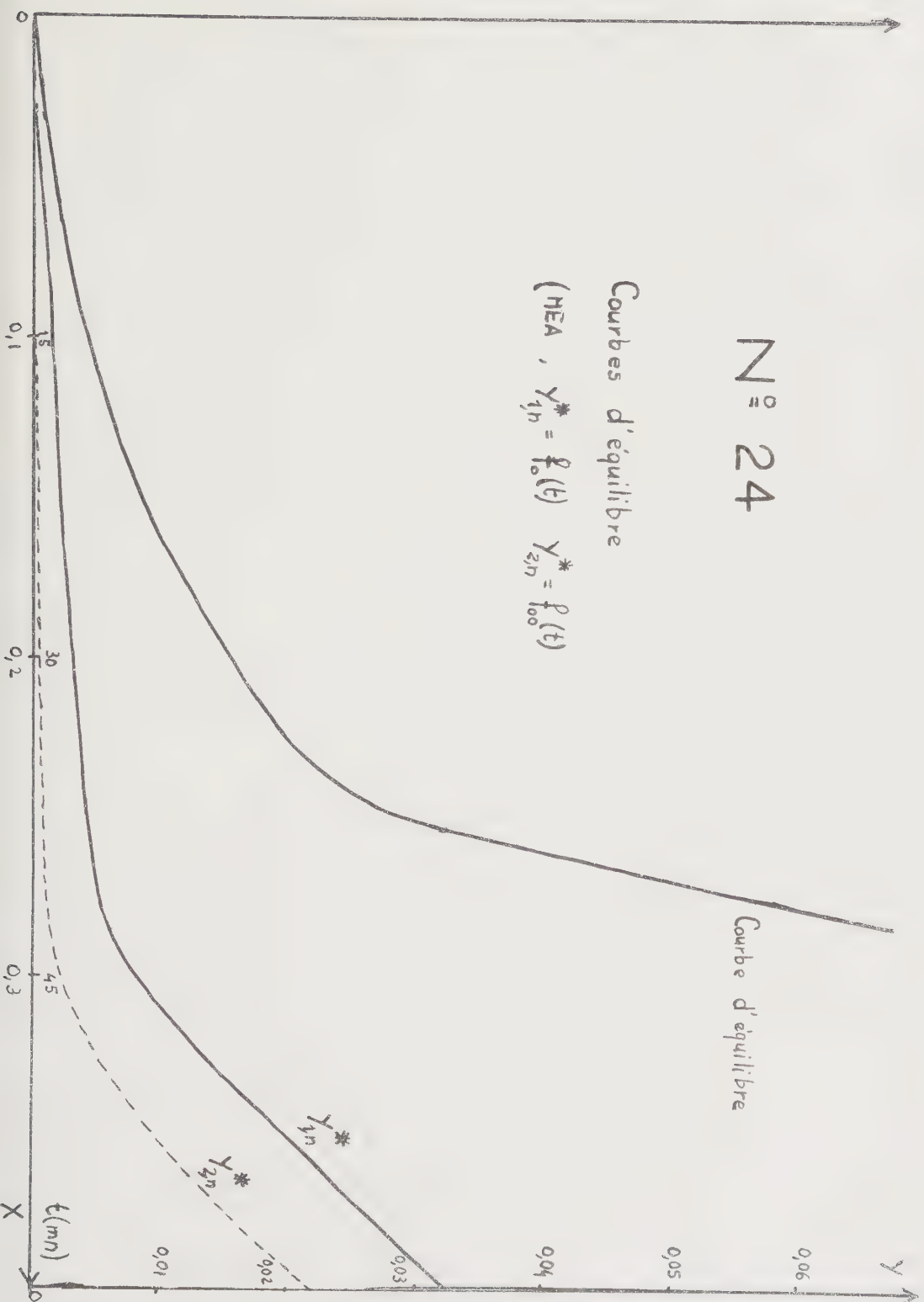
Courbes

$x_1 = f(t)$
 $y_{1n} = f_{1n}(t)$
 $y_{2n} = f_{2n}(t)$

$N^{\circ} 24$

Courbes d'équilibre

$$(HEA, \gamma_{1n}^* = f_o(t) \quad \gamma_{2n}^* = f_{oo}(t)$$



t	y_1	y_2	$y_1 - y_2$	y_1^*	$y_1 - y_1^*$	y_2^*	$y_2 - y_2^*$	$y_1^* - y_2^*$	$\frac{y_1^* - y_2^*}{y_1 - y_2} = \varepsilon$	$1 - \varepsilon$	$\frac{1}{1 - \varepsilon} = \delta$	$\frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*} = T$	$N = \delta \log T$	h (cm)
3	0,1	0,0003	0,0997	0,0003	0,0997	0	0,0003	0,0003	3,000, 10 ⁻³	0,9997	1,0003	33,2	2,5	39,5
6	"	0,00035	0,09965	0,00075	0,09925	0	0,00035	0,00075	7,526, "	0,9993	1,0007	10,2	4,1	46,9
9	"	0,00040	0,09960	0,00090	0,09910	0	0,00040	0,00090	9,036 "	0,9991	1,0009	11,6	4,0	48,5
12	"	0,00050	0,09950	0,0010	0,0990	0	0,00050	0,0010	10,05 "	0,9990	1,0010	13,0	4,01	49,7
15	"	0,00080	0,0992	0,0017	0,0983	0,00010	0,00070	0,00160	16,12 "	0,9984	1,0016	16,4	1,32	54,9
18	"	0,001	0,0990	0,0020	0,0980	0,00025	0,00075	0,00175	17,67 "	0,9983	1,0017	16,6	1,77	56,4
21	"	0,0015	0,0985	0,0022	0,0978	0,00040	0,0011	0,00180	18,26 "	0,9982	1,0018	16,8	1,76	56,8
24	"	0,0045	0,0955	0,0025	0,0975	0,00050	0,0040	0,0020	20,94 "	0,9980	1,0020	18,7	1,72	58,1
27	"	0,015	0,0850	0,0027	0,0973	0,00052	0,0038	0,00218	25,64 "	0,9975	1,0025	19,6	1,69	59,1
30	"	0,030	0,0700	0,0030	0,0970	0,00055	0,0245	0,00245	35,00 "	0,965	1,036	39,6	1,65	60,6
33	"	0,047	0,0530	0,0037	0,0963	0,00065	0,0405	0,00305	57,55 "	0,94,3	1,060	31,5	1,59	62,3
36	"	0,058	0,0420	0,0042	0,0958	0,00080	0,0590	0,00340	80,95 "	0,920	1,087	28,1	1,57	63,6
39	"	0,064	0,0360	0,0047	0,0953	0,00095	0,0545	0,00375	104,1 "	0,896	1,116	25	1,56	64,1
42	"	0,067	0,0330	0,0051	0,0949	0,0015	0,0655	0,00495	150,0 "	0,850	1,196	19,1	1,50	66,6
45	"	0,068	0,0320	0,0075	0,0925	0,0020	0,0660	0,00730	228,1 "	0,772	1,295	12,6	1,42	70,4
48	"	0,0695	0,0305	0,012	0,0880	0,0050	0,0645	0,0115	377,0 "	0,623	1,605	7,6	1,41	70,9
51	"	0,070	0,0300	0,018	0,0820	0,0080	0,0620	0,0172	573,3 "	0,427	2,340	4,7	1,57	63,6
54	"	0,071	0,0290	0,024	0,0780	0,0130	0,0580	0,0207	713,9 "	0,287	3,480	3,7	1,97	50,7
57	"	0,072	0,0280	0,028	0,0720	0,0180	0,0540	0,0262	935,7 "	0,065	15,88	2,7	6,63	15,1
60	"	0,0725	0,0275	0,033	0,0670	0,0230	0,0495	0,0307	1116 "	-0,0116	.	.	.	.

N^o 25

Colonne à nébulisation
Nombre d'Unités de Transfert
 $N = g(t)$

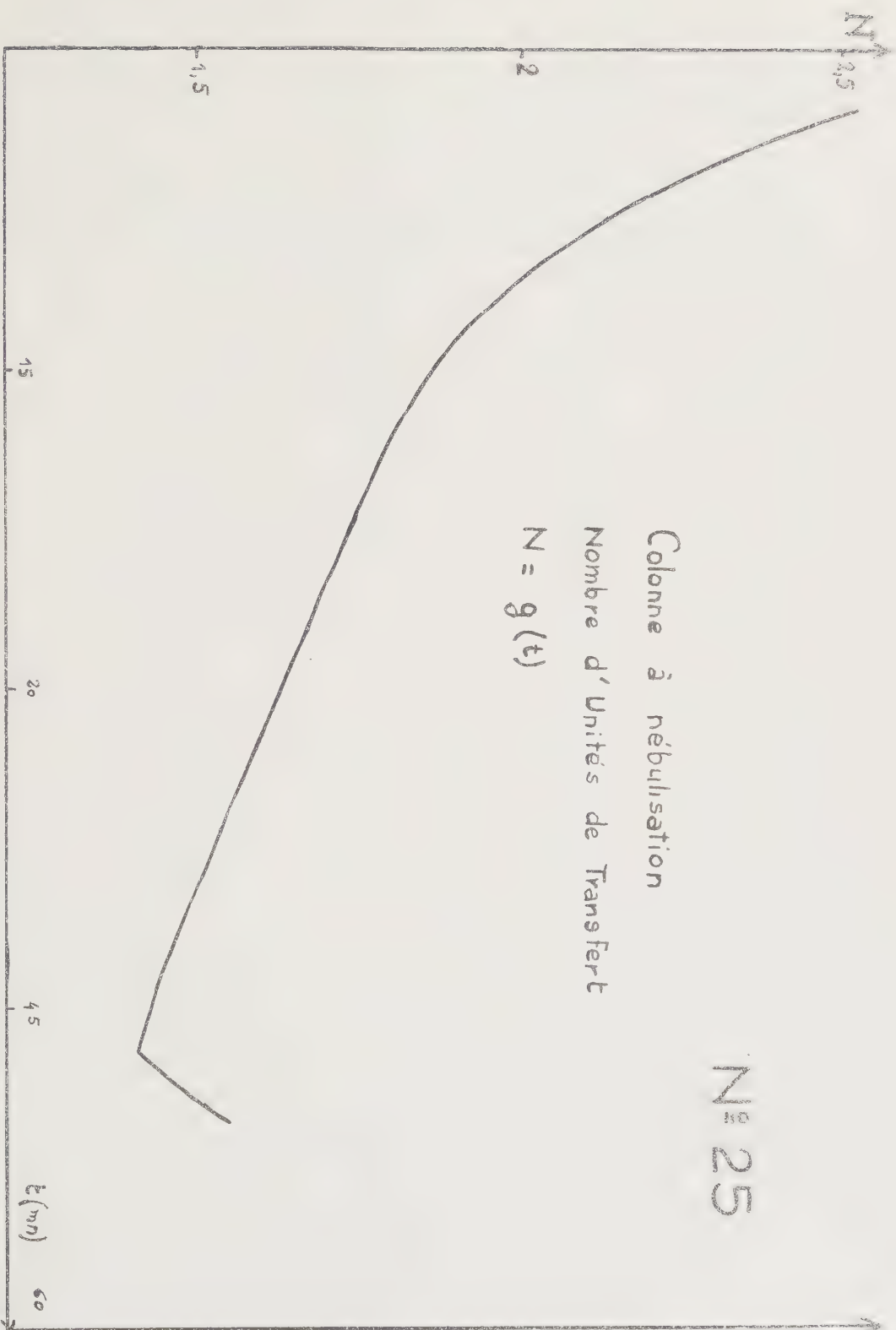


Tableau comparatif des hauteurs d'unité
de transfert

$t (mn)$	Colonne à garnissage	Colonne à hébulisation	$t (mn)$
3	51,9	39,5	3
6	51,9	46,9	6
9	55,8	48,5	9
12	59,1	49,7	12
15	61,5	54,9	15
18	65,9	56,4	18
21	69,7	56,8	21
24	93,7	58,1	24
27	153,8	59,1	27
30	235	60,6	30
33	352	62,8	33
36	500	63,6	36
39	600	64,1	39
42	631	66,6	42
45	631	70,4	45
48	571	70,9	48
51	428	63,6	51
54	272	50,7	54
57	63,1	15,1	57
	$h (cm)$	$h (cm)$	
	$H = 120 \text{ cm}$	$H = 100 \text{ cm}$	

COLONNE en VERRE FRITTE

PRINCIPE

La dispersion de fines bulles d'un mélange gazeux au sein d'un volume variable ^{de} mélange absorbant peut nous permettre de préciser plus avant le coefficient d'usure d'une solution.

Nous avons, sur ce principe, imaginé et réalisé l'appareil suivant appelé : " TOUR d'ABSORPTION en VERRE FRITTE ".

APPAREIL

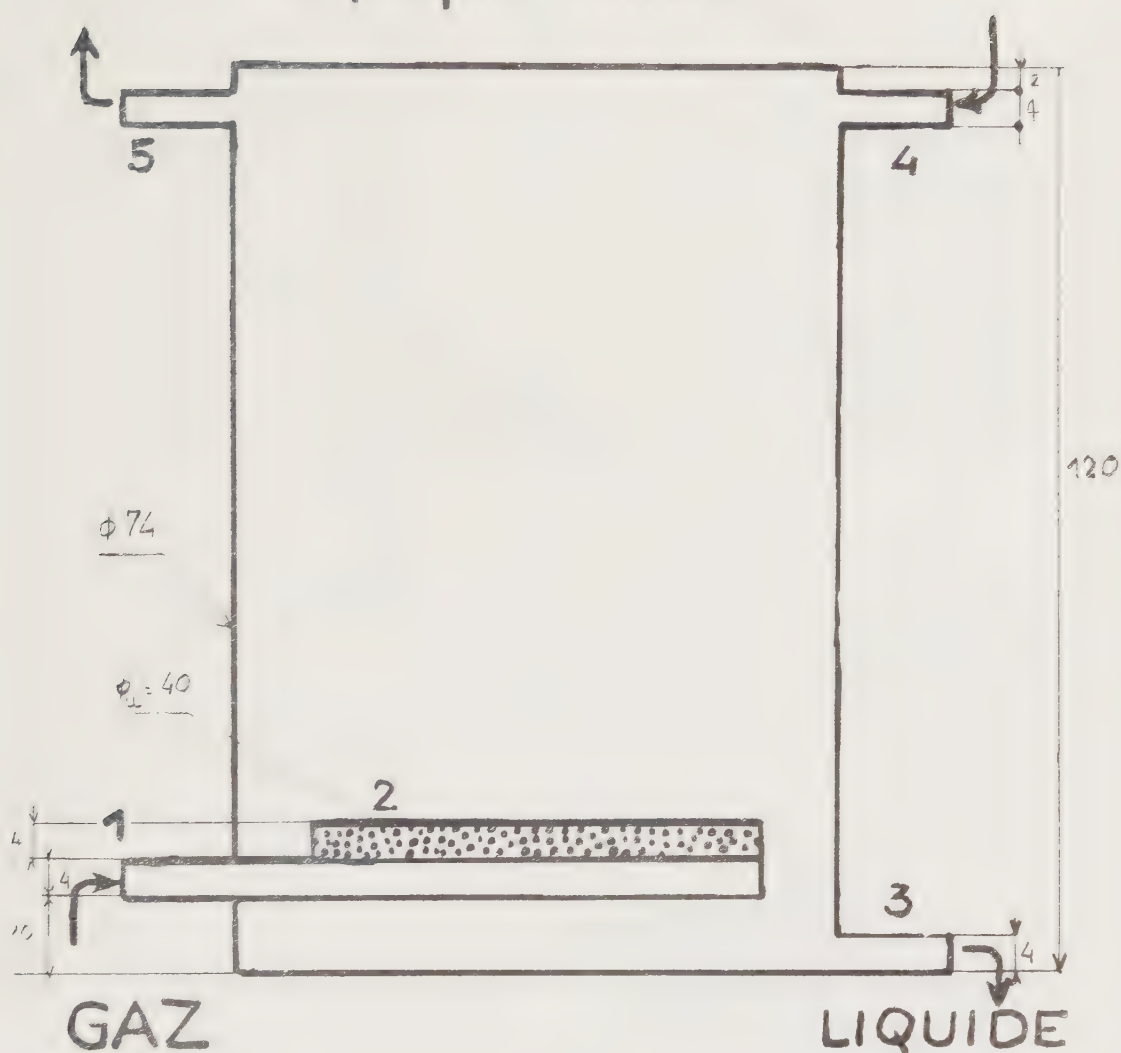
Il se compose d'un certain nombre d'éléments empilés appelés chacun " cellule " ou " labo ".

Une cellule est un cylindre fermé de verre pyrex de 12 cm. de hauteur et de 7,4 cm de diamètre. Elle possède quatre tubulures de 0,4 cm de diamètre et 2 cm de longueur, disposées comme l'indique la figure N° 26.

L'une de ces tubulures est soudée à une plaquette de verre fritté de porosité 1 , (soit des pores de 90 à 150 μ), de 4 cm de diamètre et 1 cm de hauteur (hauteur propre du verre fritté : 0,4 cm).

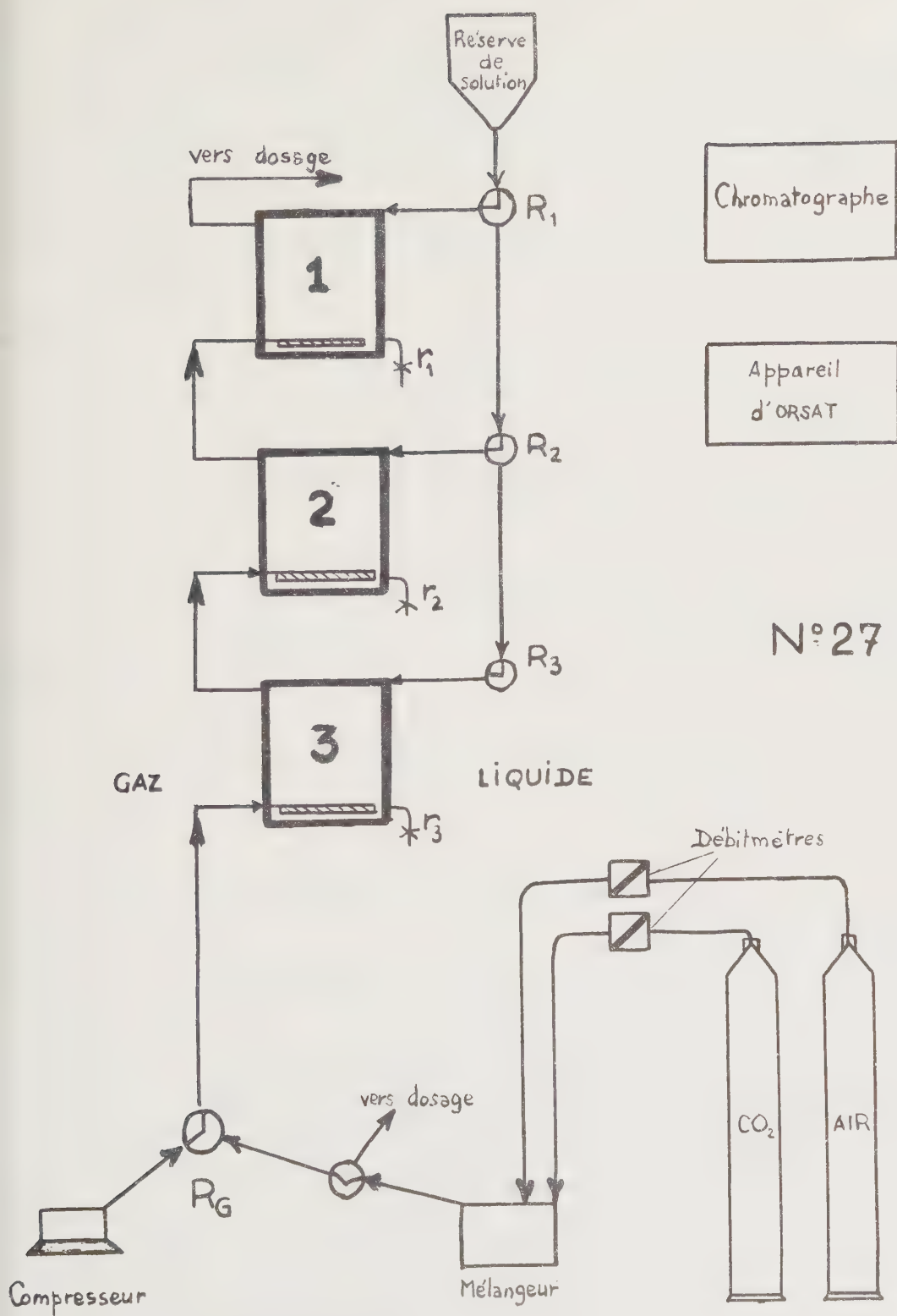
L'ensemble des 10 cellules superposées constitue la tour schématisée par la figure N° 27.

CELLULE OU LABO à plaque frittée



- 1 Arrivée du mélange gazeux
- 2 Plaque frittée
- 3 Sortie de liquide
- 4 Entrée de liquide
- 5 Sortie de gaz

N° 26



Colonne à plaques
de verre fritté

N° 27

UTILISATION de l'APPAREIL

Lors du remplissage 3000 cm³ de solution aminée sont placés dans la réserve de liquide, l'air surpressé provenant du compresseur traversant la tour (R_G position )

On procède ensuite au remplissage de chaque cellule de la façon suivante :

Tous les robinets sont fermés

R₁ est placé en position de remplissage

R₂ R₃ R₄ etc, en position quelconque

Le liquide coule alors dans le labo N° 1 ; on stoppe son arrivée en plaçant R₁ face à R₂ , lorsque le volume désiré a pénétré.

On place ensuite R₁ en position 

R₂ " " 

et le liquide coule alors en le labo N° 2.

Et ainsi de suite..

Il est entendu que la pression de l'air est augmentée peu à peu pour tenir compte de la perte de charge due au liquide et aux plaquettes de verre fritté.

L'appareil rempli, nous préparons le mélange gazeux comme dans le cas de la colonne garnie et le dosons avant son entrée dans la colonne tandis que, par précaution, les robinets R_1 R_2 R_3 etc... sont fermés pour isoler le gaz du circuit liquide.

Nous manoeuvrons alors rapidement R_G mettant hors circuit l'air comprimé et envoyant ainsi le mélange gazeux dans les cellules (Position R_G )

Le dosage du gaz carbonique non absorbé s'effectue comme d'habitude et l'expérience nous a montré que deux essais, à origine de temps décalée, suffisaient pour recouper correctement les résultats.

On stoppe l'absorption en manoeuvrant rapidement R_G de façon à remplacer le mélange gazeux par l'air du compresseur. Nous pouvons alors recueillir successivement le contenu de chacune des cellules en ouvrant R_4 d'abord, puis le refermant pour ouvrir R_3 etc..., pour effectuer éventuellement des analyses sur le liquide.

REMARQUES

1°/ Le brassage énergétique de la solution effectué par les bulles gazeuses dispense de toute autre source d'agitation.

2°/ Comme on le voit, le fonctionnement de l'appareil diffère sensiblement d'un système à contre-courant véritable, puisque le liquide est fixe, traversé par un mélange gazeux sans cesse renouvelé, mais s'épuisant en gaz carbonique au fur et à mesure qu'il s'élève.

Nous avons d'ailleurs essayé de réaliser un contro-courant véritable en conservant le système à plaque frittée, mais les pertes de charges très élevées sont trop difficilement compensables dans le circuit liquide et nos essais prolongés ont été finalement infructueux.

COLONNE en VERRE FRITTE

RESULTATS d'EMPLOI

Nous pouvons parfaitement tracer une courbe d'usure classique d'une solution aminée avec cet appareil. En effet, le circuit gazeux continuellement épuré nous fournit la valeur des rendements instantanés en sommet de colonne, lesquels sont bien valables puisque le même volume de liquide est employé.

L'analyse du gaz carbonique contenu dans chaque cellule apporte enfin des précisions supplémentaires. Nous pouvons ainsi vérifier que la saturation est identique dans chaque cellule lorsqu'on a opposé le mélange gazeux standard à l'épurant. La concentration de l'anhydride carbonique en molécule par molécule d'amine obtenue par analyse à l'appareil de SCHROEDTER, est naturellement égale au coefficient expérimental d'absorption déduit de la courbe d'usure. Ceci peut nous conduire à une expérience intéressante.

Supposons opposés à 3000 cm^3 de solution uniformément répartie dans les cellules, non 800 L. de gaz à 10% de CO_2 , mais 800 l. à 8 %, soit seulement 64 litres de CO_2 /heure. Il est évident que, d'une part le rendement moyen va augmenter, mais surtout, d'autre part, que l'amine de la cellule la plus éloignée de l'entrée du gaz ne sera pas saturée, tandis que celle de la cellule 10, bénéficiant d'un gaz plus dilué, se rapprochera davantage du coefficient absolu d'absorption.

Nous avons tracé les courbes d'usure des solutions à 10 % de MEA, DEA, TEA et éthylène diamine.

On obtient des résultats pratiquement identiques à ceux obtenus en colonne garnie, quelquefois légèrement inférieurs (c'est le cas de la triéthanolamine dont, sans doute, la viscosité gêne l'agitation et par là, le contact).

La monoéthanolamine de chaque labo est soumise à l'analyse et donne :

N° du labo	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
R_e en mole CO_2 mole amine	0,48	0,48	etc...	(identique)						0,48

Le coefficient expérimental déduit de la courbe d'usure est 0,48

Dans le cas où $G = 800 \text{ l/h}$ avec $y = 8 \%$

nous obtenons, à partir de la courbe d'usure

$$P_m = 87 \% \quad R_e = 0,495$$

L'analyse effectuée sur chaque cellule donne

N° du labo	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
R_e en mole CO_2 mole amine	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,499	0,495	0,490	0,486	0,480

Soit en moyenne : $R_e = 0,495$

On observe très nettement la parfaite saturation de la monoéthanolamine ($R_a = R_e = 0,500$ dans les cinq premiers labos) entraînant le déficit, sans cesse grandissant, des cinq suivants.

Ces résultats sont doublement intéressants :

1°/ ils recoupent parfaitement les résultats de la courbe d'usure,

2°/ Ils montrent que l'on ne gagne pas à diluer excessivement un gaz. Dans les labos 5, 4, 3, 2, 1, arrive un mélange contenant de moins en moins de CO_2 , et pourtant le rendement n'y atteint pas 100 %. Il semble donc bien encore une fois qu'une question de probabilité de rencontre entre les molécules gazeuses et absorbantes joue un grand rôle. Le phénomène inverse s'était produit en tour garnie, où un grand nombre de molécules de gaz carbonique avaient des difficultés à rencontrer quelques molécules d'amine partiellement saturée.

Nous retrouvons tous ces résultats dans le cas de l'éthylène diamine.

$$\text{Avec } G = 800 \text{ l/h et } y = 8 \%$$

nous relevons, labo par labo :

N° du labo	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
R_e en mole CO_2	0,845	0,775	0,725	0,645	0,560	0,490	0,450	0,410	0,375	0,325
mole amine										

$$\text{soit } R_{e \text{ moyenne}} = 0,560$$

La courbe d'usure nous conduit, pour sa part, à

$$p_m = 98,45 \% \quad \text{et} \quad R_e = 0,585$$

L'écart entre les deux coefficients expérimentaux d'absorption est explicable du fait de la difficulté des mesures du rendement instantané longtemps fort proche de 100 % et entraînant quelques erreurs sur la courbe d'absorption.

En définitive, l'essai de cet appareil nous aide à la vérification des courbes d'usure. Il nous montre, de plus, que les coefficients expérimentaux d'absorption obtenus dans toute autre colonne, peuvent être améliorés, en tenant compte de " l'engorgement " (rapport des débits gazeux et liquide à richesse respective donnée, en première analyse).

Ainsi, sans intérêt industriel pratique puisque le circuit liquide n'est pas continu, les réglages sont extrêmement délicats et les pertes de charges considérables, cette colonne peut rendre d'intéressants services en étude d'absorption.

C O N C L U S I O N S

Notre but, en préparant ce travail était double :

1°/ d'une part, nous désirions étudier l'usure d'un certain nombre d'amines face au gaz carbonique

2°/ d'autre part, nous pensions, par l'emploi d'appareils de conception nouvelle, améliorer les différents paramètres d'absorption.

L'étude de l'usure des solutions aminées en colonne à garnissage nous a montré, dans chaque famille, une évolution parallèle des caractéristiques. Si nous reprenons l'exemple des éthanolamines, nous relevons des rendements d'absorption intéressants pour la monoéthanolamine, cependant trop vite saturée. Une certaine baisse du pouvoir absorbant se manifeste chez la diéthanolamine, avec la contrepartie d'une saturation plus longue à obtenir. La triéthanolamine ne présente, elle, que des caractéristiques sans intérêt épurateur.

Les mêmes phénomènes sont relevés dans les séries des méthyl et éthylamines.

Nous avons pu en déduire une relation entre l'empêchement stérique de l'absorbant et son pouvoir épurateur.

Cette relation s'est trouvée vérifiée lors de l'emploi de l'éthylène di amine (E.D.A.), de la pipérazine, l'hexa-méthyl-ène-tétramine et la diphenilamine, composés de plus en plus encombrés et par là, de moins en moins aptes à l'absorption du gaz carbonique.

L'effet de probabilité de rencontre entre les molécules de gaz carbonique et d'amine nous a, par ailleurs, permis d'expliquer l'allure générale des courbes d'usure obtenues en colonne.

Nous avons pu montrer que l'éthylène di amine possède des propriétés d'absorption fort intéressantes, jointes à une excellente stabilité à la chaleur et une faible viscosité, et souhaitons qu'elle soit un jour utilisée en épuration industrielle.

L'observation d'une baisse de rendement lors de l'emploi d'une amine ayant déjà servi, nous a conduit à l'étude de la dégradation des absorbants. C'est ainsi que nous avons pu mesurer la quantité d'amine devenue impropre à l'épuration, dite "coefficient de rémanence", calculer les pK des éthanolamines et proposer, à la lumière de quelques faits observés, une explication à ces phénomènes. Selon nous, les éthanolamines (mono et di principalement) réagissant avec le gaz carbonique fourniraient, par l'intermédiaire d'un carbamate, des urées substituées susceptibles de se polymériser, soit entre elles, soit avec des molécules d'amine non carbonatées.

Un calcul mathématique, fait à partir d'hypothèses volontairement simplifiées, semble confirmer la possibilité d'obtention de produits polymérisés.

Soulignons ici que ce phénomène de dégradation, épargnant l'éthylène di amine, fait de ce produit un composé extrêmement intéressant.

La mesure de la solubilité absolue du gaz carbonique dans les amines, combinées aux différents facteurs que nous considérons comme caractéristiques d'une absorption, nous a enfin permis le tracé d'abaques en N , indiquant le volume d'amine à utiliser pour l'épuration convenable d'un mélange gazeux.

Premier type nouveau de tour d'absorption, la colonne à nébulisation que nous avons mis au point, offrant au mélange à absorber une grande surface de contact avec la solution pulvérisée, améliore très sensiblement les résultats d'absorption.

Cependant de meilleurs coefficients de saturation des amines sont obtenus avec une colonne à plaques de verre fritté de notre conception.

Le calcul des hauteurs équivalentes à l'unité de transfert, effectué, après avoir modifié les équations générales pour les adapter à nos systèmes particuliers, fait ressortir le net avantage, déjà entrevu, de la tour à nébulisation.

Ainsi l'étude théorique des performances de nos appareils rejoint-elle les conclusions tirées des courbes expérimentales.

TABLE des SYMBOLES

M E A	mono éthanolamine
D E A	diéthanolamine
T E A	triéthanolamine
M D E A	méthyldiéthanolamine
M m A	monométhylamine
D m A	di méthylamine
T m A	triméthylamine
M é A	monoéthyl amine
D é A	diéthylamine
T é A	triéthyl amine
E D A	éthylènediamine
H.M.T.A.	hexaméthylènetétramine

A	Tension superficielle (dynes / cm)
d_A	Densité de l'amine
G	Débit gazeux (l)
h	Hauteur d'une unité de transfert (cm)
H	Hauteur totale garnie (cm)
L	Débit liquide (l)
L_A	Volume d'amine utilisé
M	Nombre de molécules d'amine employée
N	Nombre d'unités de transfert
n_y	Nombre de molécules de gaz carbonique absorbé
P	Poids moléculaire d'une amine
R	Coefficient d'absorption
R_A	Coefficient d'absorption absolu
R_e	Coefficient d'absorption expérimental
R_R	Coefficient d'absorption rémanent
S	Solubilité d'une amine dans l'eau

t	Titre en normalité
V	Volume gazeux employé
X	Concentration de CO_2 absorbé en molécule par molécule d'amine
x	Concentration de la solution en gaz carbonique
$x_{1,1}$	Concentration après un ruissellement
$x_{1,2}$	Concentration après deux ruissellements
y	Concentration du gaz en gaz carbonique
y^*	Concentration de CO_2 dans le gaz en équilibre avec le liquide de concentration x
Y_1	Concentration de CO_2 dans le gaz en bas de la colonne
Y_2	Concentration de CO_2 dans le gaz en haut de la colonne

γ	Titre moléculaire gazeux au temps zéro
λ	Titre moléculaire liquide au temps zéro
π	Perte de charge
P	Rendement d'une solution aminée
P_m	Rendement moyen
P_i	Rendement instantané
$P_{i,t}^M$	Rendement instantané maximum au temps t
$P_{i,0}$	Rendement instantané au temps zéro
P_{Mm}	Rendement moyen durant un intervalle de temps déterminé
θ	Temps mis par la solution à parcourir une fois la colonne

TABLE des FIGURES

N°	Intitulé	Page
1	Schéma de la tour à garnissage	15
1bis	Descriptif de la tour garnie	16
2	Schéma du d'ORSAT pour mesure de R_A	22
3	Courbes d'absorption : éthanolamines	32
4	" : MEA 5, 10, 15 % et 90 mn	33
5	" : méthylamines	43
6	" : éthylamines	52
6bis	" : éthylène diamine	60
7	" : pipérazine, H.M.T.A.	64
8	" : diphénylamine	69
9	" : hydrazine	71
10	Courbe d'usure de la monoéthanolamine	79
11	Abaques en N pour Mono et Di éthanolamine	82/1
12	Abaques en N pour Triéthanolamine et Ethylènediamine	82/2
13 (13/1 - 13/2)	Neutralisation de la Monoéthanolamine	82/3
14	Spectre U V de la monoéthanolamine	93
15	Courbe d'usure de la diéthanolamine	102
16	Neutralisation de la diéthanolamine	103
17	Courbe d'usure de la triéthanolamine	107
18	Neutralisation de la triéthanolamine	108
19	Courbe $X_1 = f(t)$ Colonne Raschig	126
20	Courbes d'équilibre et de travail : Colonne Raschig	127

N°	Intitulé	Page
21	Courbe $N = f(t)$ Colonne Raschig	129
22	Schéma de la colonne à nébulisation	132
22bis	Descriptif de la même	133
23	Colonne à nébulisation : Courbe $X_1 = f(t)$	139
24	" : Courbes d'équilibre et de travail	140
25	" : Courbe $N = f(t)$	142
26	Schéma d'un labo à plaque de verre fritté	145
27	Schéma de la tour à plaques de verre fritté	146

B I B L I O G R A P H I E

- 1 ALLEN MICHALSE U.S. Patent 1934472 1934
- 2 SPS ANDREW Chem. Engr. Sc. 1955 4 279/86
- 3 ANONYME Chem. Engr. USA 1959 15 134/137
- 4 " " " " 138/142
- 5 " " " " 129/133
- 6 ANONYME Génie Chimique Fr 1956 75 1
- 7 G. ASTARITA Ric. Sci. Ital 1960 30 5 658/66
- 8 G. ASTARITA Chim.e Industr. Ital 1960 42 8 849/53
- 9 K. ATWOOD Ind. Eng. Chem. 1957 49 9 1439/44
- 10 BADGER BANCHEFO Introd. to Chem. Engr Mc Graw NY
- 11 L. BARBOUTEAU Rev. Inst. Fr. Petrole 1960 15 4 801/7
- 12 BATES ALLEN J. Res. Nation. Bur. Stand. Phys. Chem US
1960 64 4 343/6
- 13 M. BERTHIEL Chimie et Industrie 1959 81 1 49/55
- 14 BIGEON Cong. Contre Perfect. Techn. 1939 N° 468
- 15 BJERRUM Chem. Revient USA 1950 46 381/3
- 16 BJERRUM Zum. Khem (Finlande) 1956 T 29 68

- | | | |
|----|--------------------|---|
| 17 | BLANCHARD | Conf. Centre Perf. Techn. 1959 1/33 |
| 18 | R.R. BOTTOMS | Am. Gas. Assoc. 1931 13 1071/92 |
| 19 | R. BOTTOMS WOOD | Brevet français 746 205 1934 |
| 20 | R. BOTTOMS | U.S. Patent 1 964 808 1934 |
| 21 | " " | " 2 031 632 1936 |
| 22 | BOWER ALLEN BATES | Amer.Chem.Soc. 173 Th Meetg Abstr
Papers 1960 34 R |
| 23 | BROWN | Unit Operations Mac Graw NY 1954 |
| 24 | R.J. BRUEHLMAN | J. Am. Chem. Soc. 1948 70 1401/2 |
| 25 | CARON RAQUET | Anal Chim.Quant.Vuibert PARIS 1947 |
| 26 | CHARLOT BEZIERS | Anal.Quant.Minérale Masson PARIS 1955 |
| 27 | CHIN YUNG WEN | Ind Eng Chem 1959 51 3 337/39 |
| 28 | CHIN YUNG WEI | Ind. Eng. Chem. 1958 50 3 421/23 |
| 29 | W.E. CLARK FORATA | Petroleum Refiner 1959 6 249/51 |
| 30 | COULSON RICHARDSON | Chem. Engineering II Pergamon
Londres 1955 |
| 31 | R. CHRISTENSENS | Acta. Chem. Scand. 1955 9 486/92 |
| 32 | J.W. CRONENBERG | Oil and Gas Journ. 1956 54 87 209/13 |

- 33 S. CRYDER J. MALONEY Univ. Press. Ann Arbor 1941 N° 376
- 34 CULLEN DAVIDSON Chem Engr Sc 1956 6 Z 40/60
- 35 P.V. DANCKWERTS Trans. Faraday Soc.(G.B.) 1950 325
46 300/4
- 36 P.V. DANCKWERTS AI. Ch. Journal 1955 12 456/63
- 37 P.V. DANCKWERTS Appl. Sci. Research 1952 2 285/9
- 38 P.V. DANCKWERTS Chem Engr Sc. 1958 8 3/4 201/15
- 39 J. DAUPHIN Conf. Centre Perfect. Techn 1951
N° 2760
- 40 DEMARCO Rev. Fr. Corps Gras 1961 8 3 140/51
- 41 G. ELLIS Petroleum Engr USA 1960 32/13 68 B 72
B 80/82
- 42 J.E. ELLIS Trans. Instn. Chem Engrs (G.B.) 1960
38 4 216/24
- 43 R.A. FRAGAN HL LAWLER Petroleum Refiner 1954 33 6 167/9
- 44 J. FOURNIER Thèse Ing. Doct. 1958 N° 11 CLERMONT-FD
- 45 J. FOURNIER Bull. Soc. Chim. Fr. 1962 1 13
- 46 FUCHS LETSCHERT Catalogue 1959 BAUMBACH
- 47 FUJITA Chem.Engr. Japan 1954 15 2 10/7

- 48 FRANKE CORNELIUS Chem. Engr. Japan 1954 15 2 1218 51
1662
- 49 FRECHET Lois et Formules Eyrolles Paris 1930
- 50 GANZ LEJBOVICH Zh. Prikl. Khim SSER 1959 2007/19
- 51 F. GARNER R. LONG J. Appl. Chem 1958 5 325/39
- 52 R. GIBERT Génie Chimique T II Eyrolles Paris 1960
- 53 GIRDLER U.S. Patent 9 989 004 1934
- 54 GIRDLER Corp U.S. Patent 1956 113 1934
- 55 GILLILAND BADFOUR BRIAN A.I.Ch.E. Journal 1958 4 2 223/30
- 56 GREGORY SHAFMAN Ind. Eng. Chem. 1937 T 29 514/17
- 57 R. GRIFFITHS Univ. Microfilms Ann Arbor N° 20498
1957
- 58 GRIFFITHS Annal Tables Of Constant and Numerical
Data N° 22
- 59 V. GRIGNARD Traité de Chimie organique T XII
- 60 H. GUERIN Traité de manipulation et d'analyse
des gaz MASSON Paris 1952
- 61 H. HAYS L. BARBER Oil and Gas Journal 1954 26 218/20
- 62 HODGMAN WEAST Handbook of Chem. and Phys 1957
39 Th éd. chemical Rubber CLEVELAND

- 63 HOUGHTON Mc LEAN Chem Engr Sc 1957 7 26/39
- 64 HOUSTAN MAC LEAN Chem. Engr. Sc. 1957 7 1/2 26/33
- 65 HUMELBLAN Dissert Abstract 1958 17 1/2
- 66 A. JENSEN JORGENSEN FAURHOLT Acta Chem. Scand. 1954
8 7 1137/40
- 68 M.B. JENSEN Acta Chem. Scand. 1957 11 3 499/505
- 69 JORGENSEN FAURHOLT Acta Chem. Scand. 1954 T 8 7 1141/44
- 70 JORGENSEN Acta Chem. Scand. 1956 10 747/55
- 71 D. KATZ Handbook of Natural Gas Engineering
Mac Graw Hill N.Y. 1959
- 72 KISHINENJI J. Appl. Chem. USA 1954 27 26/31
- 73 KIRSHBAUM Brit. Eng. Chem. 1957 2 8 426/7
- 74 KNORR ROSSLER Ber. der Deutsch Chem. Ges.
1951 36 1281
- 75 AL KOHL Petroeleum Process. USA 1951 1 26/31
- 76 AL KOHL A.I. Ch. R. Journ. 1956 6 264/70
- 77 AL KOHL P.A. BUCKINGHAM Oil Gas J. USA 1960 58 19 146/56
- 78 AL KOHL H. FRAZIER Ind. Eng. Chem. 1950 42 II 2288/93

- | | | | | | |
|----|---------------------|--|------|-----|------------------|
| 79 | AL KOHL F. MILLER | Oil Gas Journ. | 1953 | 27 | 175/80 |
| 80 | KONECKE GAWALEK | Chem. Tech. Dtsch | 1956 | 8 | 12 734/51 |
| 81 | KONDO FUKULA | Chem. Engr. Japan | 1958 | 22 | 10 610/6 |
| 82 | VAN KREVELEN | Rec. Trav. Chim. (Pays-Bas) | | | 1947 T 66 62/5 |
| 83 | VAN KREVELEN | Ber. Bun. Phys. Chem. (Pays-Bas) | | | 1952 57 6 202/13 |
| 84 | KREVELEN HOFTIJZER | Rec. Trav. Chim (Pays-Bas) | | | 1947 66 49/66 |
| 85 | LEEBUSH SHNEERSON | J. Appl.Chem SSSR | 1950 | 23 | 1253/63 |
| 86 | LEEBUSH SHNEERSON | " " " | 1950 | 23 | 149/57 |
| 87 | LEEBUSH LOUDKOVSKIA | " " " | 1949 | 22 | 553/57 |
| 88 | M. LEVA | Ind. Eng. Chem | 1957 | 49 | 3 457/59 |
| 89 | M. LONCIN | Opérations unitaires en Génie Chimique | | | Dunod Paris 1961 |
| 90 | K. LOBATIN | Zh. Prikl Khim SSSR | 1961 | 34 | 2 265/72 |
| 91 | V. LEND | Dansk. Tids. Form. | 1948 | 22 | 109/23 |
| 92 | I.G. MATVEEV | Brevet URSS | 102 | 581 | 1956 |
| 93 | MEGNARD BERTUCAT | Fac. Med. Bordeaux | 1961 | 3 | 611/13 |

- 94 G.A. MORRIS Absorption Towers Butterworths Publ.
Londres 1953
- 95 R. NYSING H. KRAMERS Chem Engr Sc 1957 8 1/2 81/9
- 96 T. ONODERA S. HATTA Chem Engng Japan 1954 18 10 484/8
- 97 A. PARIS Procédés de rectification ds l'Ind.
Chim. Dunod Paris 1959
- 98 P. PASCAL Traité de Chimie Minérale T XIII
Masson Paris 1961
- 99 J.H. PERRY Chem. Eng Handbook 3e ed Mc Graw NY
1950
- 100 R.H. PERRY R.L. PIGFORD Ind. Eng. Chem. 1953 Juin 1247/53
- 101 PIGFORD Ind and Eng Chem 1960 46 1 19/30
- 102 POLDERMANN DILLON STEELE Oil Gas Journ. 1955 16 180/9
- 103 POLDERMANN DILLON Oil Gas Journ. 1954 180/6
- 104 RM REED UPDEGRAFF Petr - Engr 1954 26 10 C.57
- 105 SL SASERY J. COULL J Sci Industr. Res. 1951 10A 184/91
- 106 SHERWOOD PIGFORD Chem Eng. Series Mc Graw NY 1950
- 107 SHERWOOD Ind. Eng. Chem. 1957 9 1 1444/47
- 108 SMOLA Mitt. Chem Forsch Inst. Oersterr 1948
2 38/45

- 109 P. SOLANET Génie Chimique 1957 1 1/12
- 110 RW SWICK D. BUCHANAN Analytical Chemistry 1952 24 12
2000/2
- 111 TARTAR LINGAFELTER Th. of Univ. Michigan 1946 Vol 66
2024/27
- 112 FC TAYLOR U.S. Patent 2 797 188 1957 Juin 25
- 113 AJ TELLER Ind. Eng. Chem. 1958 50 1201/6
- 114 A. TELLER Ind. Eng. Chem 1958 50 8 1201/6
- 115 TREADWELL Chimie Analytique Dunod Paris 1912
- 116 TREIBAL Mass Transfert Op. Mac Graw NY 1950
- 117 X... U.S. Patent N° 2 797 188 1957 Juin
- 118 VENUGOPALA CHALU Proc. Indian Scie Congr 1959 46 3
188/9
- 119 C. WILSON Comprehensive Anal. Chem. T.A Elsevier
1960 N.Y.
- 120 D. WONDER R. BLAKE Gas Cond. Conf. (USA) 1959 March 4-5
- 121 YZARD Physique Industrielle Dunod Paris 1953
- 121bis W. FRITZ Brennstoff Chem. 1938 21 397

TABLE des MATIERES

	Page
Introduction	1
PARTIE CHIMIQUE	6
Courbes d'absorption	7
Système d'absorption à garnissage	11
Description d'un essai	17
Dosage des gaz	18
Dégazage	19
Coefficient d'absorption	21
Résultats d'absorption	25
Série des éthanolamines : mono	26
di	29
tri	34
Série des méthylamines : mono	40
di	44
tri	46
Série des éthylamines : mono	50
di	53
tri	55
Ethylènediamine	58
Pipérazine	62
Hexaméthylènetétramine	65
Diphénylamine	67
Hydrazine	70

TABIE des MATIERES (suite)

Page

Gaz carbonique rémanent :

Introduction	73
Monoéthanolamine	78
Di	101
Tri	106
Méthyl et Ethylamines	109
Ethylénediamine	110
Hydrazine	112

PARTIE GENIE CHIMIQUE 114

Hauteur équivalente à l'unité de transfert	115
Calcul : colonne Raschig et MEA	115
Colonne à nébulisation : Description	130
Résultats	134
Calcul HTU	137
Colonne en verre fritté: Description	144
Résultats	150

CONCLUSION 154

Table des symboles	156
Tables des figures	160
Bibliographie	162

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté

L ' A S T A T E

Vu et Approuvé

CLERMONT-Fd. le 4 Mars 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences

P. Remy

Vu et Permis d'Imprimer N° 9 - 63

CLERMONT-FD. le 6 MARS 1963

Le Recteur de l'Académie de CLERMONT

E. LAPALUS

